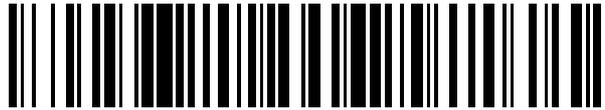


19



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: 2 642 464

21 Número de solicitud: 201790009

51 Int. Cl.:

B01D 61/00 (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01)
C02F 5/06 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

14.09.2015

30 Prioridad:

17.09.2014 FR 1458779

43 Fecha de publicación de la solicitud:

16.11.2017

71 Solicitantes:

VEOLIA WATER SOLUTIONS & TECHNOLOGIES SUPPORT (100.0%)
Immeuble l'aquarène. 1 place Montgolfier
94410 SAINT MAURICE FR

72 Inventor/es:

GRANGE, Didier;
COSTE, M. y
BARBIER, E.

74 Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

54 Título: MÉTODO DE TRATAMIENTO DE UN EFLUENTE SUPERSATURADO CON CARBONATO DE CALCIO EN PRESENCIA DE PRODUCTOS INHIBIDORES DE LA PRECIPITACIÓN DE FOSFONATO

Resumen

El presente documento describe un método de tratamiento de un efluente supersaturado con carbonato de calcio en presencia de productos inhibidores de la precipitación de fosfonato. El método comprende las etapas de: a) mezcla del efluente con un agente inhibidor; b) ajuste de pH; c) filtración; d) concentración; e) extracción de lodo; f) producción de agua.

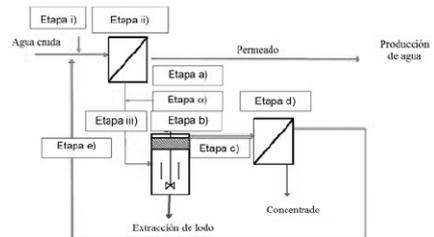


FIG 1

ES 2 642 464 A2

DESCRIPCIÓN

MÉTODO DE TRATAMIENTO DE UN EFLUENTE SUPERSATURADO CON CARBONATO DE CALCIO EN PRESENCIA DE PRODUCTOS INHIBIDORES DE LA PRECIPITACIÓN DE FOSFONATO

5

Sector de la técnica

10 La presente invención se refiere al campo del tratamiento de efluentes líquidos acuosos concentrados en sales minerales que contienen productos inhibidores de la precipitación tipo fosfonato, en particular derivados de un método de filtración en membrana.

Estado de la técnica

15 Un inconveniente de las técnicas de filtración en membrana es el de producir descargas conocidas como concentrados que contienen productos inhibidores de la precipitación que se añaden para prevenir la precipitación de sales insolubles que deterioran el rendimiento del tratamiento de dichas instalaciones (obstrucción de membranas).

20 Surgen tres problemas:

- la velocidad de conversión de una etapa de filtración está limitada por la presión osmótica entre el permeado y el concentrado y los riesgos de incrustación de las membranas debido a la presencia de especies minerales potencialmente precipitables. Las
25 velocidades de conversión generalmente alcanzadas no superan el 80 % (en el caso de tratar efluente de minería), debido a la obstrucción de las membranas con las sales inorgánicas presentes en la solución y en particular con los iones calcio que pueden precipitar con otros aniones;

30 - es entonces difícil proporcionar una línea global con velocidades de conversión superiores al 95 % sin incorporar en la línea etapas de evapo-concentración o cristalización en caliente de las sales, que consumen energía y requieren un equipo caro;

35 - además, en la perspectiva de descargar concentrados en el entorno natural, es necesario limitarlos con el fin de reducir el impacto medioambiental y limitar la presencia de

fosfatos en estas descargas, siendo estos fosfatos parcialmente debidos a los productos inhibidores de la precipitación tipo fosfonato usados.

5 Así, es necesario proporcionar una técnica que mejore el rendimiento de filtración en instalaciones de membrana (aumento en las velocidades de conversión, reducción de descargas de concentrado, etc.).

Además, se recomienda evitar reactivos de precipitación tales como $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCl_2 y Na_2CO_3 que son no deseables, ya que aumentan la presión osmótica del medio y así
10 conducen a una pérdida de rendimiento en la etapa del método de filtración en membrana tal como nanofiltración (NF) u ósmosis inversa (OI).

Además, sería ventajoso ser capaces de clarificar el concentrado sin usar coagulantes y/o floculantes, de manera que se evitara el uso de sales metálicas y polímero de clarificación,
15 que son perjudiciales para las membranas del método de filtración en membrana tales como nanofiltración (NF) u ósmosis inversa (OI).

La patente US 6 113 797 describe un método de purificación en membrana con una alta velocidad de conversión que comprende dos etapas, la primera etapa que usa un sistema
20 de membrana de baja presión para preconcentrar los compuestos de cascarilla. Sin embargo, este método no indica cómo eliminar los productos inhibidores de la precipitación que pueden ser usados.

La patente US 5 501 798 describe un método mejorado para prolongar la vida de las
25 membranas de ósmosis inversa permitiendo la purificación de líquido que contiene sales inorgánicas insolubles o moderadamente solubles. Este método incluye una etapa de precipitación de las sales. Sin embargo, esta etapa se realiza mediante una adición de reactivo, que es no deseable ya que aumenta la presión osmótica del medio y así conduce a una pérdida de rendimiento en la etapa del método de filtración en membrana.

30 La solicitud de patente WO 2009/152148 describe un método de desalinización de aguas con una alta velocidad de conversión. Sin embargo, en el método descrito, se añade yeso y/o un adsorbente y/o un agente co-precipitante para sembrar la reacción de precipitación y/o para ayudar en esta reacción, que puede plantear los problemas mencionados
35 anteriormente. Además, la adsorción/desaturación/precipitación/separación de las partículas

tiene lugar en varias etapas con la necesidad de la presencia de un bucle de recirculación, que hace el método económicamente inviable. Además, no se indica el pH durante la precipitación. Ahora, se ha demostrado por los inventores (Ejemplo 4) que fue necesario usar un pH particular con el fin de obtener la precipitación de una forma cristalina particular de carbonato cálcico, la forma de aragonito, que es la forma óptima para atrapar eficientemente los productos inhibidores de la precipitación tipo fosfonato.

El artículo por Sanciolo P. et al. (2008), *Chemosphere* 72, páginas 243–249, muestra que sembrar con cal hace posible mejorar muy significativamente la velocidad de la reacción de precipitación. Sin embargo, el sistema como se describe en este documento no tiene una etapa de pretratamiento del concentrado dirigida a adsorber/atrapar los productos inhibidores de la precipitación presentes en dichos concentrados y no afecta a sistemas de membrana. Además, el pH recomendado es un pH de al menos 9,5, que es muy alto y así económicamente inviable y da más residuo para ser tratado.

El artículo por Brian McCool et al. *Water Research* (2012) I-II describe el uso de cal y sembrar con yeso para eliminar los productos inhibidores de la precipitación presentes en los efluentes. Sin embargo, no se hace mención de un modo de controlar la cantidad de CaCO_3 producido y de la naturaleza del polimorfo de CaCO_3 producido en función del pH (solo se hace mención aquí de la dosificación de cal). Además, no se da descripción en absoluto del reactor que puede lograr esta operación de desaturación *in situ*.

La solicitud de patente WO 2012/040880 describe un método de filtración en membrana con una alta velocidad de conversión en la que el concentrado después de la filtración se introduce en un clarificador de precipitación a un pH de entre 9,5 y 12 o entre 10 y 11,5 para eliminar los iones presentes. Puede añadirse un producto inhibidor de la precipitación para prevenir la obstrucción de las membranas. Este documento también enseña que un coagulante o floculante puede añadirse de manera que acelere la separación sólido-líquido en el clarificador de precipitación. Además, antes de la filtración en membrana, el pH del efluente se ajusta a al menos 8,3, usando CO_2 , que también sirve para aumentar la concentración de bicarbonato en la solución antes de la filtración y que hará posible aumentar la precipitación de calcio en el concentrado una vez el pH esté entre 9,5 y 12 o entre 10 y 11,5 en el clarificador de precipitación. Este documento no indica si la precipitación hace posible eliminar el producto inhibidor de la precipitación que puede añadirse. Además, los valores de operación de pH dentro del clarificador de precipitación

son muy altos, que es económicamente inviable y da más residuo que tiene que tratarse. Además, este documento fomenta la adición de coagulantes y/o floculantes, es decir, los reactivos de desaturación que son perjudiciales para las membranas.

- 5 La solicitud de patente WO 2009/045100 describe un método de purificación de un líquido tal como agua que contiene un inhibidor de la cristalización tal como fosfonatos después de que se haya pasado a través de una membrana de ósmosis inversa o de nanofiltración. Así, recomienda añadir una base para modificar el pH del sistema y para provocar la precipitación, por ejemplo de cristales de carbonato cálcico. Esta solicitud recomienda usar
- 10 lechada de cal como base. Además, esta solicitud indica que es posible usar alternativamente, en lugar de una base, carbonato cálcico en forma de aragonito añadida al medio (y así que no se crea *in situ*) como adsorbente para adsorber los inhibidores de cristalización. Esta solicitud, por tanto, no fomenta combinar estos dos métodos.
- 15 Esta solicitud tampoco indica cómo producir *in situ* carbonato cálcico en forma de aragonito continuamente o las condiciones de pH que promueven la formación de aragonito en presencia de fosfonatos. No da características referentes al reactor que va a usarse para realizar este método.
- 20 Además, el usar el método descrito en este documento inducirá la obtención de una alta cantidad de lodo, del que necesita tenerse cuidado y, por tanto, no es respetuoso con el medioambientalmente. Además, los reactantes usados serán dosificados en exceso ya que este documento no indica cómo controlar el polimorfo de carbonato cálcico que va a usarse.
- 25 Además, debe observarse que esta solicitud establece que los medios de separación en el caso de añadir aragonito son de tipo tal como filtración, destilación, precipitación o centrifugación. Esto sugiere, por tanto, a un experto en la materia que los cristales de aragonito sobre los que se adsorben los fosfonatos están en forma de partículas finas que son difíciles de separar del agua. En vista de estas condiciones, un experto en la materia no
- 30 sería, por tanto, alentado a usar un reactor con un alto contenido de sólidos y separación sólido-líquido integrada como se describe en la solicitud de patente WO 2013/150222 para realizar este método, ya que no sería suficientemente eficiente. Además, un experto en la materia hubiera pensado que un reactor tal más bien promovería la formación del polimorfo de calcita de carbonato cálcico, que es termodinámicamente más estable que el de
- 35 aragonito.

De hecho, como se indica, en el artículo de Amjad et al., (Materials performance, octubre de 2007, páginas 42-47), el polimorfo de aragonito de carbonato cálcico no es la forma más estable, incluso a pH alto.

5

Los experimentos en este documento se llevaron a cabo en discontinuo en un vaso de precipitados, con verdaderamente un contenido de sólidos bajo.

Así, es necesario encontrar un nuevo método que, mientras que al mismo tiempo permite obtener una alta velocidad de conversión, sea más económico y más respetuoso hacia las membranas. Es en particular necesario encontrar un método que haga posible eliminar los productos inhibidores de la precipitación tipo fosfonato de efluentes.

Los inventores se dieron cuenta, sorprendentemente, de que una forma cristalina particular del carbonato cálcico: el polimorfo de aragonito, es particularmente eficaz para eliminar productos inhibidores de la precipitación tipo fosfonato. Específicamente, precipitando en esta forma, el carbonato cálcico adsorbe simultáneamente estos productos sobre su superficie, que les permite eliminarse mediante una simple separación líquido-sólido. Los inventores también se dieron cuenta de que una precipitación tal podría tener lugar a un pH de entre 8 y 9,2, que evita el uso de un pH excesivamente alto, que no es siempre económicamente viable, y formación de sales insolubles (por ejemplo, ciertas sales de silicatos de magnesio que pueden precipitar a pH por encima de 10 y tener una alta potencia de obstrucción). Además, los inventores se dieron cuenta de que esta precipitación podría tener lugar *in situ* sin añadir reactivos de precipitación tales como cal y/o floculantes y/o coagulantes, que son reactivos que pueden ser perjudiciales para las membranas, que así limitarán el consumo de productos químicos. Finalmente, los inventores se dieron cuenta de que esta precipitación y la separación líquido-sólido podría tener lugar en una única etapa usando un reactor particular: un reactor con un alto contenido de sólidos y separación sólido-líquido integrada. Esto hace posible proporcionar una instalación compacta que requiere menos energía debido a la ausencia de un bucle de recirculación de lodo para mantener el contenido de sólidos.

En realidad, los inventores han descubierto que es el pH alto y el contenido de sólidos alto en el reactor los que permiten la precipitación del polimorfo de aragonito de carbonato cálcico, que es realmente estable en estas condiciones, a diferencia de lo que se indica en

35

el artículo de Amjad et al.

Es además interesante tener un proceso continuo, con el fin de permitir que los cristales del polimorfo de aragonito de carbonato cálcico crezcan y entonces precipiten.

5

Así, el método novedoso hace posible controlar la cantidad y naturaleza de los cristales formados para producir los polimorfos requeridos para la eliminación de los productos inhibidores de la precipitación y así para producir solo la cantidad necesaria de sólido y así evitar la formación de grandes cantidades de lodo que van a ser gestionadas a partir de aquí. Finalmente, los inventores se dieron cuenta de que, a diferencia de la enseñanza de la solicitud de patente WO 2009/045100, el tamaño de los cristales de aragonito después de la adsorción de los fosfonatos es más grande y que ya no hay más producción de finos, que mejora enormemente la aglomeración y así la eficacia del método. Las partículas así obtenidas son, por tanto, suficientemente densas y gruesas para ser separadas por gravedad.

15

Finalmente, el uso de condiciones de pH entre 8 y 9,2 combinadas con el uso de un reactor con un alto contenido de sólidos (entre 20 y 800 g/l) y separación líquido-sólido integrada, como se describe, por ejemplo, en la solicitud de patente WO 2013/15022, hace posible mantener la formación *in situ* de carbonato cálcico en forma de aragonito en cantidad suficiente para eliminar los productos inhibidores de la precipitación tipo fosfonato.

20

Objeto de la invención

Así, la presente invención se refiere a un método de tratamiento de un efluente líquido acuoso que contiene iones calcio y carbonato y que contiene productos inhibidores de la precipitación, que comprende las siguientes etapas sucesivas:

25

a) proporcionar un efluente líquido acuoso supersaturado con CaCO_3 y que contiene productos inhibidores de la precipitación

30

b) habiendo obtenido el efluente en la etapa a), pasarlo a un reactor con alto contenido de sólidos con un contenido de sólidos mantenido entre 20 y 800 g/l y separación sólido-líquido integrada, a un pH comprendido entre 8 y 9,2, ventajosamente entre 8,4 y 9, permitiendo en una única etapa la

35

precipitación *in situ* del polimorfo de aragonito de carbonato cálcico y la eliminación de los productos inhibidores de la precipitación;

- c) recuperar un sobrenadante líquido acuoso que contiene un contenido de sólidos en suspensión inferior o igual al 0,1 % del contenido de sólidos en el reactor (siendo el contenido de sólidos en suspensión del reactor mantenido entre 20 y 800 g/l, ventajosamente entre 25 y 200 g/l), ventajosamente un contenido de sólidos en suspensión inferior a 50 mg/l,

siendo los productos inhibidores de la precipitación fosfonatos.

Para los fines de la presente invención, el término “efluente líquido acuoso” significa cualquier líquido basado en agua. En el caso de la presente invención, este efluente debe contener iones calcio y carbonato disueltos en el efluente, ventajosamente en un contenido de entre 50 y 1500 para calcio y entre 200 y 2000 mg/l para carbonato. Ventajosamente, los iones calcio y carbonato están presentes en forma de sales inorgánicas, por ejemplo carbonato cálcico (CaCO_3). El efluente también puede comprender otros iones inorgánicos tales como cloruros, boro, magnesio, sulfato, bario, silicio, fluoruro, estroncio, cesio y/o fosfato y/o metales (por ejemplo Fe, Al, Mn, Pb, Sn, As, Zn, Se, Cu, Ni, Ag, Co y/o Mo). Ventajosamente, no comprende ningún cloruro sódico en el caso en el que el método de membrana de la etapa ii) sea un método de ósmosis inversa. El efluente también puede contener compuestos orgánicos. Puede, por ejemplo en el caso en el que el método de membrana de la etapa ii) sea un método de ósmosis inversa, contener contenidos de menos de 50 mg/l de materia orgánica y, por ejemplo en el caso en el que el método de membrana de la etapa ii) sea un método de nanofiltración, contener contenidos de menos de 1 g/l de materia orgánica.

El efluente según la invención también comprende productos inhibidores de la precipitación que se desean eliminar. Éstos son fosfonatos. Su concentración se expresa y se mide en P-PO_4 (contenido en los productos inhibidores de la precipitación) y puede oscilar entre 0,5 y 40 mg/l.

Para los fines de la presente invención, el término “productos inhibidores de la precipitación tipo fosfonato” significa cualquier fosfonato que haga posible aumentar el contenido de sales inorgánicas en un efluente líquido acuoso más allá de su límite de solubilidad sin provocar su precipitación (por ejemplo, iones calcio y carbonato sin precipitación de CaCO_3).

Ventajosamente, son fosfonatos elegidos de hexametáfosfonato de sodio (SHMP), 1-hidroxietiliden-1,1-disfosfónico (HEDP), ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico (PBTC), ácido aminotrimetilenfosfónico (ATMP), ácido hexametilendiaminatetrametilenfosfónico (HDTMPA), DTPMPA (ácido dietilentriaminapentametilenfosfónico), BHMTMPA (ácido bis(hexametilentriaminapenta)metilenfosfónico) y mezclas de los mismos. Ventajosamente, los fosfonatos se eligen de ácido aminotrimetilenfosfónico (ATMP), ácido hexametilendiaminatetrametilenfosfónico (HDTMPA), 1-hidroxietiliden-1,1-disfosfónico (HEDP), y mezclas de los mismos.

10 El efluente líquido acuoso que contiene iones carbonato y calcio y productos inhibidores de la precipitación puede proceder de agua industrial (agua residual o agua de "proceso"), municipal (agua residual o agua potable) y/o subterránea en la que se añadieron productos inhibidores de la precipitación; en particular, ésta es agua residual o agua industrial.

15 En particular, esta agua industrial procede de la minería, industria metalúrgica y/o química. Los efluentes de la minería tienen, por ejemplo, composiciones de sales inorgánicas disueltas que oscilan entre 2 y 12 g/l, en particular de 4 a 12 g/litro.

En el contexto de la presente invención, el efluente de la etapa a) también está supersaturado en CaCO_3 , es decir, el contenido de solutos (en este caso Ca^{2+} y CO_3^{2-}) es mayor que el límite de solubilidad de la sal disuelta (en este caso CaCO_3). Esto también significa que el índice de supersaturación de dicha sal es mayor que 1 (representando esto la concentración eficaz de sal presente en solución con respecto a la solubilidad de dicha sal en equilibrio). El producto de las concentraciones de las especies en solución es entonces mayor que el producto de solubilidad de la sal de la que se derivan (en este caso CaCO_3). Este efluente también puede estar supersaturado en sulfato de calcio (CaSO_4).

Con el fin de obtener un efluente supersaturado en CaCO_3 y que contenga productos inhibidores de la precipitación según la etapa a) del método según la presente invención, es posible concentrar un efluente que contiene iones calcio y carbonato más allá del límite de solubilidad de CaCO_3 , por ejemplo por medio de un tratamiento en membrana o evapo-concentración, ventajosamente por medio de un tratamiento en membrana, y usando productos inhibidores de la precipitación para prevenir la precipitación de estas especies químicas.

35

Ventajosamente, la etapa a) del método según la presente invención comprende las siguientes etapas sucesivas:

5 i) proporcionar un efluente líquido acuoso que contiene iones calcio y carbonato y productos inhibidores de la precipitación;

ii) concentrar el efluente obtenido en la etapa i) en iones calcio y carbonato hasta la supersaturación de CaCO_3 por un método de tratamiento en membrana;

10 iii) recuperar el efluente supersaturado en CaCO_3 que contiene los productos inhibidores de la precipitación.

El método de membrana de la etapa ii) según la presente invención puede ser un método de ósmosis directa, ósmosis inversa (OI), electrodiálisis, nanofiltración (NF) o destilación en
15 membrana, ventajosamente un método de ósmosis directa, ósmosis inversa, electrodiálisis o nanofiltración, más particularmente ósmosis inversa o nanofiltración. El efluente recuperado en la etapa iii) es entonces el concentrado del método de tratamiento en membrana.

En una realización particular, el efluente líquido acuoso de la etapa i) procede de agua
20 industrial (agua residual o agua de "proceso"), municipal (agua residual o agua potable) y/o subterránea en la que se añadieron productos inhibidores de la precipitación; en particular, ésta es agua residual o agua industrial.

En particular, esta agua industrial procede de la minería, industria metalúrgica y/o química.
25 Los efluentes de minería tienen, por ejemplo, composiciones de sales disueltas que oscilan entre 2 y 12 g/l, en particular de 4 a 12 g/litro.

Durante la etapa b) del método según la presente invención, hay precipitación de carbonato cálcico en forma de su polimorfo de aragonito, que atraparé los productos inhibidores de la
30 precipitación que lleguen a ser adsorbidos sobre la superficie de las partículas de carbonato cálcico. La velocidad de adsorción es la mayor para la forma polimórfica de aragonito de carbonato cálcico. El carbonato cálcico puede solo precipitar en esta forma, a condición de que el pH esté controlado y esté entre 8 y 9,2. Los inventores se dieron cuenta de que a un pH por debajo de 8 no hay formación del polimorfo correcto de carbonato cálcico. Además,
35 no es ventajoso aumentar el pH más allá de 9,2, ya que esto no mejorará el grado de

atrapamiento de producto inhibidor de la precipitación del carbonato cálcico precipitado, mientras que al mismo tiempo se necesita la adición de compuestos para aumentar el pH, que es económica y ecológicamente inviable. Esta precipitación elimina así los productos inhibidores de la precipitación presentes en el efluente, que facilita la precipitación de los otros iones inorgánicos que pueden estar presentes en el efluente.

El reactor usado en la etapa b) del método según la presente invención es así un reactor con un alto contenido de sólidos que tiene un contenido de sólidos mantenido a entre 20 y 800 g/l y separación sólido-líquido integrada. Es en particular el reactor descrito en la solicitud de patente WO 2013/150222. Este reactor consiste así en un dispositivo de tratamiento de agua que comprende un tanque de mezcla equipado con una línea de entrada para el efluente que va a tratarse que se origina de la etapa a) o de la etapa iii), una línea de entrada de reactivo opcional, una fuente de agitación capaz de inducir agitación turbulenta en un volumen dado de este tanque, una línea de extracción para eliminar productos de reacción, y una línea para extraer el efluente tratado obtenido en la etapa c), que también comprende, por encima de la línea de entrada para el efluente que va a tratarse y la línea de entrada de reactivo opcional, y por encima de y adyacente al volumen dado, pero por debajo de la línea de salida para el efluente tratado, una estructura de tranquilización que consiste en una pluralidad de canales de paso que transcurren desde el fondo hacia la parte superior y configurados en una chicana de forma que no puedan pasar partículas a través de esta capa siguiendo una trayectoria rectilínea, mientras que las venas de fluido que abandonan esta estructura de tranquilización forman el efluente tratado. Así, en el reactor que puede usarse en la etapa b) del método según la presente invención, hay una combinación adyacente de una zona de mezcla turbulenta y una capa formada de canales configurados en una chicana. Además, en el reactor que puede usarse en la etapa b) del método según la presente invención, no hay decantador, además de la estructura de tranquilización.

La noción de un pasaje configurado en una chicana puede cubrir una amplia variedad de configuraciones; así, puede ser ondulaciones en un plano dado, en la práctica vertical cuando la capa de tranquilización se coloca en un dispositivo según la invención, que se corresponde con una geometría particularmente simple. También pueden ser chicanas helicoidales, que se corresponden con ondulaciones en las tres dimensiones del espacio. Además, independientemente de la configuración (en dos dimensiones o en tres dimensiones) de las chicanas, los canales pueden tener una sección transversal

sustancialmente constante o, por el contrario, pueden tener fluctuaciones de la sección transversal, tanto en una única dirección (que aumenta desde el fondo hasta la parte superior, o la opuesta), como con aumentos y disminuciones. En cualquier caso, las chicanas presentan al menos un cambio de dirección en el plano. Por motivos de facilidad de construcción, los canales en forma de chicana están ventajosamente delimitados por paredes planas, que optimiza el uso del volumen de la capa de tranquilización (cada pared delimita dos canales). En otras palabras, los canales están ventajosamente formados de una sucesión de segmentos rectilíneos. Estas paredes planas son en la práctica lisas. Los canales comprenden ventajosamente al menos dos segmentos que están inclinados con respecto a la horizontal, contiguos u opcionalmente separados por un segmento vertical. En la práctica, las dimensiones transversales de los canales son inferiores a 20 cm, por ejemplo del orden de 4 a 10 cm.

La zona de mezcla puede comprender elementos mecánicos que contribuyen a guiar la circulación del efluente y de los reactivos en su interior; es ventajosamente un tubo central que guía la corriente en una dirección preferentemente descendente, y que provoca la dispersión de la corriente en el fondo; puede ser una guía de corriente según la enseñanza del documento FR 2 863 908 (o el documento US 7 648 638).

La turbulencia en la zona superior es ventajosamente menos en una relación de al menos 10 que la turbulencia en el efluente cargado con productos de reacción localizado inmediatamente por debajo de la capa de tranquilización. Así, según características preferidas de la invención, se combinan opcionalmente:

- los canales están configurados en una chicana paralela al mismo plano, que se corresponde con una configuración que es simple de fabricar, y así de coste moderado; como una variante, los canales están configurados en una chicana que sigue varias direcciones transversales, que contribuyen hacia una mejor tranquilización; en un caso tal, los canales están ventajosamente configurados en una espiral,

- los canales tienen una sección transversal constante desde la cara inferior de la estructura hasta su cara superior, que se corresponde con gran facilidad de fabricación; sin embargo, como variante, los canales tienen una sección transversal que varía durante al menos parte de la altura de la estructura de tranquilización, que contribuye a mejorar el efecto de tranquilización debido a la variación local en velocidad así inducida,

- los canales tienen una inclinación de entre 35° y 85° con respecto a la horizontal, que se observa que conduce a estructuras de tranquilización que son razonables a escala industrial.

5

Ventajosamente, por motivos especialmente de factibilidad, la estructura de tranquilización está formada de capas superpuestas en las que los canales están formados de porciones rectilíneas. En este caso, la estructura de tranquilización comprende ventajosamente al menos dos capas en las que las porciones de canal están inclinadas con respecto a la horizontal, en diferentes direcciones. Estas dos capas que comprenden porciones que están inclinadas con respecto a la horizontal pueden separarse por una capa en la que las porciones son verticales. También ventajosamente por motivos de fabricación, las porciones inclinadas tienen la misma inclinación con respecto a la horizontal en al menos dos capas (en el mismo plano (en direcciones opuestas), o no). Preferentemente, los canales tienen una sección transversal variable en al menos una de las capas superpuestas.

10

Si los canales tienen una sección transversal constante o no, es ventajoso que los canales estén formados por paredes planas. Preferentemente, el dispositivo comprende ventajosamente una guía de corriente alrededor de la fuente de agitación. La estructura de tranquilización entonces está ventajosamente localizada una distancia desde la base entre el 50 % y el 100 % de la suma $(2H + D)$ si H es la altura de la guía de corriente y D es el diámetro hidráulico. El diámetro hidráulico es por definición igual a $4 \times \text{área superficial húmeda} / \text{perímetro húmedo}$. El reactor puede tener una base cuadrada o circular. Para un reactor con una base cilíndrica, el diámetro hidráulico es el diámetro y para un reactor con una base cuadrada, es la longitud de un lado.

20

25

Cuando la agitación en la guía de corriente es descendente, es ventajoso que la inyección del efluente que va a tratarse (y también los reactivos, especialmente en el caso de un tratamiento de precipitación) tenga lugar entre esta guía de corriente y la estructura de tranquilización, en la práctica opuesta a la entrada superior de esta guía de corriente. Ventajosamente, con o sin una guía de corriente, la estructura de tranquilización está localizada por encima de la base del tanque entre 0,25 y 3 veces (y preferentemente entre 0,5 y 1,5 veces) el diámetro hidráulico del tanque, que equivale a decir que el volumen de mezcla, bajo la capa de tranquilización, tiene una altura que es del mismo orden de magnitud que su anchura (en la práctica el diámetro hidráulico), que contribuye a establecer

30

35

el alto régimen de turbulencia hasta la proximidad de inmediata de la estructura de tranquilización.

Así, en el contexto del proceso según la presente invención, el efluente que va a tratarse (que procede de la etapa a) o de la etapa iii)) se inyecta en el reactor de la etapa b), es decir, en un tanque en un volumen dado del que se induce agitación turbulenta, este efluente en el que la precipitación ha sido provocada se circula desde el fondo hasta la parte superior mediante una estructura de tranquilización localizada por encima y adyacente a este volumen dado y que consiste en una pluralidad de canales de paso que transcurren del fondo a la parte superior y configurados en una chicana de manera que no puedan pasar partículas a través de esta capa a lo largo de una trayectoria rectilínea, mientras que las venas de fluido que abandonan esta estructura de tranquilización forman el efluente tratado que se extrae a un nivel por encima de esta estructura (efluente de etapa c)), mientras que los lodos se extraen en una parte inferior de dicho volumen dado.

15

El contenido de sólidos en el reactor de la etapa b) se mantiene entre 20 y 800 g/l de sólidos en suspensión, ventajosamente entre 20 y 450 g/l y más ventajosamente entre 25 y 200 g/l. En particular, el contenido de sólidos en el reactor de la etapa b) puede mantenerse entre 50 y 450 g/l. Este contenido de sólidos puede medirse *in situ* por una sonda para medir sólidos en suspensión (SS) o por muestreo regular y medición de los SS en estas muestras.

20

En otra realización ventajosa, el tiempo de residencia hidráulico (HRT) en el reactor de la etapa b) comprende entre 3 min y 2 horas; es ventajosamente 30 minutos para el yeso. El tiempo de residencia hidráulico se obtiene por la ecuación: $HRT = V/Q$ con V = volumen de reactor de la etapa b) y Q = velocidad de alimentación del reactor con efluente de la etapa a).

25

Generalmente no es necesario sembrar el reactor de la etapa b) con el fin de obtener precipitación del carbonato cálcico en forma de su polimorfo de aragonito. Específicamente, la cristalización puede tener lugar espontáneamente en vista del pH usado y debido al hecho de que el efluente que va a tratarse está supersaturado en $CaCO_3$. Sin embargo, en otra realización ventajosa, el reactor de la etapa b) se siembra con cristales del polimorfo de aragonito de carbonato cálcico. Esto hace posible empezar la precipitación con el polimorfo de carbonato cálcico correcto durante el arranque del método. Una vez ha empezado la precipitación, es decir, ha tenido lugar el arranque, ya no es necesario añadir cristales del

35

polimorfo de aragonito, ya que la precipitación es auto-mantenida por medio del efluente supersaturado en CaCO_3 , al pH usado (entre 8 y 9,2, en particular entre 8,4 y 9) y debido a la desaparición del medio acuoso de los productos inhibidores de la precipitación que previnieron la precipitación de las sales inorgánicas.

5

En virtud del método según la presente invención, un efluente líquido acuoso que contiene muy pocos sólidos en suspensión y que tiene un contenido de productos inhibidores de la precipitación que es tan bajo que ya no puede actuar de producto inhibidor de la precipitación se recupera en la etapa c); ventajosamente, al menos el 90 % en peso de los
10 productos inhibidores de la precipitación se han eliminado de este efluente. El pH de este efluente es generalmente entre 8 y 9,2, en particular entre 8,4 y 9. Este efluente también puede contener iones carbonato y calcio, pero en contenidos más bajos que la supersaturación con CaCO_3 .

15 Como la precipitación del polimorfo de carbonato cálcico correcto (el polimorfo de aragonito) es más eficiente a un pH de entre 8 y 9,2, en particular entre 8,4 y 9, el método según la presente invención puede comprender entre las etapas a) y b) o entre las etapas iii) y b) una etapa a) de ajuste del pH del efluente obtenido en la etapa a) o en la etapa iii) a un pH de entre 8 y 9,2, en particular entre 8,4 y 9, ventajosamente usando una base tal como
20 hidróxido sódico o un ácido tal como HCl, en particular hidróxido sódico. Específicamente, el pH del efluente obtenido en la etapa iii) o del efluente de etapa a) es generalmente entre 5 y 10.

En una realización particular, el método según la presente invención comprende una etapa
25 de separación sólido/líquido d) adicional aplicada sobre el sobrenadante líquido acuoso obtenido en la etapa c), ventajosamente por filtración sobre una membrana cerámica u orgánica, para recuperar el efluente líquido acuoso. Esta etapa hace de hecho posible recuperar un efluente líquido acuoso liberado de toda traza de sólidos en suspensión (SS) que pueda todavía posiblemente estar presente en el efluente obtenido en la etapa c) del
30 método según la presente invención.

El efluente líquido acuoso obtenido en la etapa c) u opcionalmente la etapa d) puede recircularse, es decir, añadirse al efluente inicial que entra en el método de tratamiento en membrana de la etapa ii), que hace posible mejorar la velocidad de conversión total de este
35 método de tratamiento en membrana. La velocidad de conversión se corresponde con el

flujo del permeado producido por el método de tratamiento en membrana de la etapa ii) frente al flujo de efluente que entra en el método de tratamiento en membrana (etapa i): así $100 \times (Q_{\text{permeado}}/Q_{\text{alimentación}})$.

- 5 Así, el método según la presente invención puede comprender una etapa e) adicional para inyección del efluente líquido obtenido en la etapa c) o de una porción o la totalidad del efluente obtenido en la etapa d) en el efluente de la etapa i).

10 Por medio de esta recirculación y si el método de tratamiento en membrana de la etapa ii) es nanofiltración (NF) u ósmosis inversa (OI), la velocidad de conversión del método que contiene las etapas i), ii), iii), b), c) y e) y opcionalmente d) y/o α) es mayor que o igual al 95 %.

15 Además, una fracción del concentrado obtenido durante la separación sólido-líquido de la etapa d) puede ser transportada en el reactor de la etapa b) o en un tanque intermedio con el fin de garantizar una velocidad de purga de la membrana de separación sólido/líquido cuando es una unidad de membrana la que se usa.

20 La ventaja del método según la presente invención es que no es necesario añadir ningún agente floculante o ningún agente coagulante para promover la precipitación durante la etapa b) del método según la presente invención, y en particular para obtener una velocidad de conversión tal.

25 Así, ventajosamente, el método según la presente invención se caracteriza por que no se usa agente coagulante o agente floculante.

30 Para mejorar además la velocidad de conversión, es posible recuperar agua, que puede opcionalmente recircularse de los lodos extraídos del reactor de la etapa b). Estos lodos contienen cristales de carbonato cálcico precipitado y los productos inhibidores de la precipitación, y también todas las otras sales inorgánicas que han precipitado al mismo tiempo que el carbonato cálcico en el reactor, por ejemplo sulfato de calcio ($\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), iones fluoruro, PO_4^- , Sr, Si y metales. También contienen agua intersticial que sería ventajoso recuperar.

35 Así, en una realización particularmente ventajosa, el método según la presente invención

comprende una etapa f) adicional para obtener agua intersticial por un método de separación líquido-sólido, ventajosamente por deshidratación, por ejemplo por drenaje simple, de lodo que contiene los cristales extraídos del reactor de la etapa b), ventajosamente toda o parte del agua intersticial obtenida en la etapa f) que se recircula en una etapa g) mediante inyección en el efluente de la etapa e) o etapa i), siendo la posible agua intersticial no recirculada purgada en una etapa h).

Ventajosamente, el efluente totalmente o parcialmente purgado en la etapa h) permite controlar la velocidad de conversión del método. Específicamente, dependiendo de la cantidad de efluente purgado, siendo el resto recirculado en la etapa g), la velocidad de conversión del método puede aumentarse o disminuirse. Esta velocidad de conversión puede incluso ser de hasta el 100 % si se recircula todo el agua intersticial (efluente de la etapa f)).

En otra realización más particular, el método según la presente invención comprende una etapa adicional de ajustar el pH en i) o e) o aguas arriba de ii) a un $\text{pH} < 7,5$, reduciendo ventajosamente el pH usando, por ejemplo, ácido tal como H_2SO_4 o HCl , del efluente de la etapa a) y/o del efluente de la etapa i) y/o del efluente de etapa d) y/o del efluente de la etapa e). Este ajuste del pH hace así posible bajar por debajo de un umbral al que los riesgos de obstrucción con CaCO_3 sobre las membranas usadas en el método de tratamiento en membrana son muy pequeños o incluso prácticamente cero. Además, también hace posible reducir el contenido de productos inhibidores de la precipitación requeridos aguas arriba de la etapa de concentración.

En otra realización ventajosa, el método según la invención comprende una etapa d) y la etapa e) consiste en solo inyectar una porción del efluente obtenido en la etapa d) en el efluente de la etapa i), siendo la porción del efluente no inyectado purgado en una etapa k).

Ventajosamente, el efluente purgado durante la etapa k) permite controlar la velocidad de conversión del método. Específicamente, dependiendo de la cantidad de efluente purgado, siendo el resto inyectado en la etapa i), puede aumentarse o disminuirse la velocidad de conversión del método.

En otra realización ventajosa, el método de membrana de la etapa ii) del método según la invención es un método de nanofiltración que permite la desaturación en compuestos

divalentes y no en compuestos monovalentes (tales como NaCl), siendo el permeado del método de nanofiltración de la etapa ii) tratado en una etapa iii) por un método de concentración por ósmosis inversa o evapo-concentración, preferencialmente por ósmosis inversa, con la que es posible alcanzar una velocidad de conversión del método de al menos el 95 %.

5

Ventajosamente, el concentrado de la etapa iii) permite controlar la velocidad de conversión del método. Específicamente, dependiendo de la cantidad de concentrado, puede aumentarse o disminuirse la velocidad de conversión del método.

10

En una realización particular, el método según la presente invención es un método continuo. De hecho, el hecho de que el método según la presente invención sea continuo permitirá un mejor control del tipo de carbonato cálcico polimorfo que precipita en el reactor de la etapa b), ya que esto permitirá el crecimiento de los cristales del polimorfo de aragonito y por tanto su precipitación.

15

Descripción de las figuras

La invención se entenderá más claramente en vista de la descripción de las figuras y de los ejemplos que siguen.

20

La Figura 1 representa el esquema de un dispositivo para realizar el método según la presente invención en el que se representan las etapas i), ii), iii), α), a), b), c), d) y e).

La Figura 2 representa un 2º esquema de un dispositivo para realizar el método según la presente invención en el que se representan las etapas i), ii), iii), α), a), b), c), d) y e).

25

La Figura 3 representa el esquema de un 3º dispositivo para realizar el método según la presente invención en el que se representan las etapas i), ii), iii), α), a), b), c), d), e), f), k) y h).

30

La Figura 4 representa el esquema de un 4º dispositivo para realizar el método según la presente invención en que se representan las etapas i), ii), iii), α), a), b), c), d), e), f), k) y h) y las etapas para ajustar el pH p1, p2 y p3.

35

La Figura 5 representa el esquema de un 5º dispositivo para realizar el método según la presente invención en el que se representan las etapas i), ii), iii), iii), α), a), b), c), d), e), f), k), g) y h) y las etapas para ajustar el pH p1, p2 y p3.

- 5 La Figura 6 representa el resumen del principio del método de prueba del Ejemplo 2 en un concentrado de nanofiltración con un alto contenido de sulfatos (mina).

La Figura 7 representa el contenido de SO_4^{2-} (en g/l) en función del tiempo (en minutos) en el concentrado de nanofiltración con un alto contenido de sulfato del Ejemplo 2 durante la
10 implementación del método ilustrado en la Figura 6 en función de la cantidad de semillas usada.

La Figura 8 representa el resumen del principio del método de prueba del Ejemplo 2 en un concentrado de nanofiltración con un alto contenido de carbonatos.

15

La Figura 9 representa el esquema del dispositivo para realizar el Ejemplo comparativo 3.

La Figura 10 representa los resultados para la desupersaturación (con siembra de yeso a 420 g/l) del efluente sintético que contiene Ca^{2+} y SO_4^{2-} (contenido en g/l) en presencia de
20 producto inhibidor de la precipitación (agentes anti-cascarilla: mezcla de ATMP y de HDTMPA en ppm de PO_4^{2-}) en el reactor según el Ejemplo comparativo 3 en función del tiempo de operación del reactor.

La Figura 11 representa una imagen obtenida con un microscopio electrónico de barrido a la
25 escala de 10 μm de partículas de carbonato cálcico que sirven de semilla según el Ejemplo 4 (CaCO_3 sintético: Figura 11A y CaCO_3 formado de antemano experimentalmente durante las pruebas: Figura 11B).

La Figura 12 representa los contenidos residuales de fosfonatos (PO_4^{3-} en mg/l) en función
30 de la cantidad de semillas (en g/l) y del tipo de semillas (CaCO_3 o yeso) y del pH en el transcurso de las diversas pruebas de laboratorio del Ejemplo 4.

La Figura 13 representa la medición del contenido de iones calcio (en mg/l) en la entrada del reactor y en el sobrenadante (salida del reactor), la alcalinidad total (en mg/l de equivalentes
35 de CaCO_3) en la entrada del reactor y en el sobrenadante (salida del reactor) y el contenido

de fosfonato (en ppm de equivalentes de PO_4^{3-}) en la entrada del reactor en función del número de días de operación del método, no habiendo sido inyectado fosfonato durante los dos primeros días de operación, en el contexto de la implementación del método según el Ejemplo 5.

5

La Figura 14 representa la medición del contenido de fosfonato residual (en mg/l de PO_4^{3-}) en la entrada del reactor y en el sobrenadante (salida del reactor) y el porcentaje de fosfonato eliminado (en %) en función del número de días de operación del método, no habiendo sido inyectado fosfonato durante los dos primeros días de operación, en el

10 contexto de la implementación del método según el Ejemplo 5.

15

La Figura 15 representa la medición del tamaño de partícula (en μm) por análisis mediante granulometría láser de Beckmann para obtener la distribución del tamaño de partícula de la suspensión de partículas: D10 (D10 es el diámetro de distribución de tamaño de las partículas más finas, es decir, el 10 % en volumen de las partículas tienen un diámetro inferior a este diámetro y el 90 % en volumen de las partículas tienen un diámetro superior a este diámetro), D50 (D50 es la mediana del diámetro de distribución de tamaño de las partículas, es decir, el 50 % en volumen de las partículas tienen un diámetro más pequeño que este diámetro y el 50 % en volumen de las partículas tienen un diámetro más grande que este diámetro) y D90 (D90 es el diámetro de distribución de tamaño de las partículas más gruesas, es decir, el 90 % en volumen de las partículas tienen un diámetro más pequeño que este diámetro y el 10 % en volumen de las partículas tienen un diámetro más grande que este diámetro) en función del número de días de operación del método, no habiendo sido inyectado fosfonato durante los dos primeros días de operación, y 1,8 mg/l de

20 fosfonato expresado como P- PO_4 , que se inyecta a partir de aquí, en el contexto de la

25 implementación del método según el Ejemplo 5.

20

25

30

La Figura 16 representa una imagen obtenida con un microscopio electrónico de barrido a la escala de 1 mm de partículas de carbonato cálcico en el reactor del Ejemplo 5: Figura 16A: al comienzo; Figura 16B: después de 2 días de operación; Figura 16C: después de 7 días de operación.

35

La Figura 17 representa una imagen obtenida con un microscopio electrónico de barrido a la escala de 100 μm (Figura 17A) y 30 μm (Figura 17B) de las partículas de carbonato cálcico precipitadas en el reactor en el contexto del método según el Ejemplo 6.

La Figura 18 representa una imagen obtenida con un microscopio electrónico de barrido a la escala de 10 μm de la superficie de las partículas de carbonato cálcico precipitadas en el reactor en el contexto del método según el Ejemplo 6.

5

La Figura 19 representa un esquema del método (línea) usado en el Ejemplo 7.

La Figura 20 representa el esquema del método (línea) usado en el Ejemplo 7 con los datos de caudal simulado, pH, SC (contenido de sólidos) y SSM.

10

La Figura 21 representa la disminución con el tiempo de la mezcla de ATMP y HDTMA (% de eliminación de PO_4^{3-}) usada como producto inhibidor de la precipitación y de eliminación de HCO_3 en el contexto del método según el Ejemplo 7.

15 **Descripción detallada de la invención**

Las pruebas discontinuas hicieron posible demostrar la posibilidad de desaturación espontánea de solución en presencia de un alto contenido de sólidos atrapando los productos inhibidores de la precipitación en los cristales en suspensión.

20

En efecto, para aumentar la velocidad de suspensión de las líneas de membrana, en particular ósmosis inversa (OI) y nanofiltración (NF), puede usarse des supersaturación entre dos etapas. Aguas arriba del equipo de NF o OI se añaden productos inhibidores de la precipitación para prevenir la formación de precipitados insolubles. Para precipitar las sales y así lograr la solubilidad de una solución, los productos inhibidores de la precipitación deben inhibirse o eliminarse.

25

Ejemplo comparativo 1:

Estudios preliminares de esta cuestión se realizaron en un concentrado de primera etapa de nanofiltración (NF) que se origina de un sitio metalúrgico, es decir, un efluente industrial obtenido después de un tratamiento en membrana de nanofiltración. Este efluente está supersaturado con CaSO_4 y contiene productos inhibidores de la precipitación que consisten en una mezcla de ATMP y de HDTMPA con un contenido correspondiente de fosfonatos de 1,5 ppm que inhiben la precipitación de las sales de supersaturación (CaSO_4). Los reactivos

35

probados tienen el fin de acelerar esta velocidad de reacción de precipitación inhibida por los productos inhibidores de la precipitación.

5 La siguiente tabla resume los resultados obtenidos en términos de tiempo requerido y de cantidades de reactivos químicos para iniciar la reacción de precipitación de los compuestos de supersaturación (CaSO_4), es decir, el tiempo de inducción.

10 Las pruebas realizadas son pruebas de laboratorio basadas en la adición de dichos reactivos en la concentración indicada en vasos de precipitados que contienen el efluente con agitación durante el tiempo indicado.

Método	Tiempo y consumo	Conclusiones
Precipitación con CaCl_2 (formación de yeso) sin pretratamiento	- Condiciones estequiométricas: varios días - Con 14 veces la estequiometría: 2,5 h	Bajo y requiere una gran cantidad de reactivos químicos
Precipitación por formación de etringita (adición de cal y Al_2O_3)	- Condiciones estequiométricas: varios días - Con 30 veces la dosis requerida: 1 h	Bajo y requiere una gran cantidad de reactivos químicos
Oxidación de fosfonato mediante persulfato de potasio + CaCl_2	40 min	Consumo de energía (calentamiento a $120\text{ }^\circ\text{C}$)
Oxidación de fosfonato con ozonación + CaCl_2	Sin efecto	No es eficaz
Complejación de fosfonato con iones férricos + CaCl_2	1 h	Alto riesgo de incrustación de la membrana

Ejemplo 2:

15 Las primeras pruebas se realizaron a escala de laboratorio en modo discontinuo con 2 concentrados de NF diferentes

- 1ª etapa de NF con altos contenidos de sulfatos (mina)

Análisis del concentrado de NF

5

	Concentración
Fósforo total (P _{total})	< 0,5 mg de P/l
Ortofosfatos (PO ₄)	< 2,5 mg de P/l
Sulfatos	4530 mg de SO ₄ /l
Bario total	< 50 µg/l
Calcio (Ca ²⁺)	680 mg/L
Hierro total	< 50 µg/l
Potasio	15 mg/l
Magnesio	520 mg/l
Sodio	570 mg/l
Estroncio	11 000 µg/l
Alcalinidad	0,0°F
Alcalinidad total	43,1°F
Conductividad (20 °C)	5,6 mS/cm
Cloruros	55 mg/l
pH	7,90
Turbidez	0,6 FAU

- Un concentrado de NF con altos contenidos de carbonatos

Análisis del concentrado de NF con un alto contenido de carbonatos

10

	concentración en (mg/l)
Ca ²⁺	485
Mg ²⁺	< 10
Alcalinidad (eq. de CaCO ₃ mg/l)	701
P-PO ₄ ³⁻	< 0,05
P _{total}	0,287
ΔP	0,282

Para evaluar el cambio de los fosfonatos en el efluente, se realiza análisis del fósforo total

(P_{total}) y de los fosfatos (PO_4). El contenido de fosfonato se considera que es proporcional a la diferencia entre las concentraciones de P total y PO_4 (ΔP en la tabla).

El principio de este método se ilustra en la Figura 6.

5

Protocolo del método de concentrado de NF (sulfatos)

Este método consiste en atrapar los productos inhibidores de la precipitación (mezcla de ATMP y HDTMPA con un contenido correspondiente de fosfonatos de 1,5 ppm) sobre
10 semillas sólidas (idénticas en la naturaleza a la sal inhibida por la acción de los productos inhibidores de la precipitación) y en inducir la precipitación añadiendo $CaCl_2$ al concentrado en cantidad estequiométrica. Se probaron diversas cantidades de lodos como semilla.

Los resultados se representan en el gráfico en la Figura 7. En esta figura, las relaciones 1:1
15 y 10:1 se corresponden con la semilla sólida sobre la cantidad de sólido producida mediante la reacción.

El equilibrio se alcanza con una relación de 10:1. La cinética es rápida alcanzándose el
20 equilibrio en 3 minutos.

20

Estas pruebas se realizaron luego en concentrados de NF con un alto contenido de carbonato. Los productos inhibidores de la precipitación se eliminan primero sembrando con partículas de carbonato cálcico. A continuación, se realiza desaturación sin añadir reactivos, espontáneamente. El protocolo se representa en la Figura 8.

25

Los resultados se recopilan en la siguiente tabla.

	Concentrado de NF	Concentrado desaturado
Ca^{2+} (mg/l)	485	312
Mg^{2+} (mg/l)	< 10	< 10
Alcalinidad (eq. de $CaCO_3$ mg/l)	701	263
$P-PO_4^{3-}$ (mg/l)	< 0,05	< 0,05
P_{total} (mg/l)	0,287	< 0,05
ΔP (mg/l)	0,282	< 0,05

Los productos inhibidores de la precipitación se eliminaron de hecho y la desuperaturación espontánea tiene lugar sin adición de reactivos adicional.

5 Ejemplo comparativo 3

A partir de aquí, se realizaron pruebas piloto continuas así. El efluente tratado (concentrado de nanofiltración) tiene las características indicadas en la siguiente tabla:

<i>Parámetros</i>	<i>Agua cruda (concentrado de NF)</i>
pH	7,3
Conductividad (mS/cm)	8
Ca ²⁺ (g/l)	0,8
Mg ²⁺ (g/l)	0,66
SO ₄ ²⁻ (g/l)	5,9
SiO ₂ (mg/l)	38
Fosfonatos (mg/l)	1,7
Alcalinidad total (ppm de CaCO ₃)	1560
Turbidez (UNT)	< 1 UNT
Al (µg/l)	< 25
Ba (µg/l)	< 50
Fe (µg/l)	< 50
Mn (µg/l)	< 10
Sr (µg/l)	16.000
K (mg/l)	19
Na (mg/l)	760
Cl (mg/l)	82
F (mg/l)	< 1
P (mg/l)	0,6

10

Se usó un concentrado sintético para realizar ciertas pruebas, con los iones principales presentes como se indica en la siguiente tabla.

15

<i>Parámetros</i>	<i>Efluente sintético</i>
Ca ²⁺	1 g/l
SO ₄ ²⁻	6 g/l
Alcalinidad total	1560 ppm de eq. de CaCO ₃

Los productos inhibidores de la precipitación (agente anti-cascarilla AS) añadidos son ATMP (1 mg/l de PO₄³⁻) o una mezcla de ATMP y HDTMPA (1,8 mg/l de PO₄³⁻). La dosis de producto inhibidor de la precipitación se expresa en equivalente de fosfato que procede del análisis de fosfonato. Durante las pruebas, el producto inhibidor de la precipitación residual se expresa como el fosfonato residual expresado como mg/l de eq de PO₄³⁻.

Las condiciones de operación generales de las pruebas continuas realizadas se recopilan a continuación. Dependiendo de los parámetros probados, ciertas condiciones fueron vulnerables a ser cambiadas de una prueba a otra.

- Caudal: 10 l/h
- Tiempo de reacción: 30 min
- Semilla
 - Yeso
- SS objetivo en el reactor: > 100 g/l
- Velocidad de agitación: 950 rpm
- Tiempo de prueba: varios días

Composiciones (pueden cambiar dependiendo de la prueba):

- [Alcalinidad total]_{reactor} = 1.594 ppm de eq de CaCO₃
- [SO₄²⁻]_{reactor} = 6 g/l
- [Ca²⁺]_{reactor} = 1 g/l

Producto inhibidor de la precipitación: fosfonato (por ejemplo ATMP y HDTMPA a 1,8 mg/l de eq de PO₄³⁻ de fosfonatos)

El diagrama del dispositivo piloto se ilustra en la Figura 9. La unidad de precipitación es un piloto continuo compuesto de un reactor con un alto contenido de sólidos con una guía de

corriente que incluye una zona de reacción y una zona de separación integrada en la misma unidad. La homogenización se realiza por un agitador mecánico. El pH está controlado con una sonda en un bucle externo y los reactivos de regulación se introducen en el reactor. El control del contenido de sólidos en el reactor se realiza por una bomba de extracción acoplada a un reloj.

Se realizan pruebas en presencia de ATMP y HDTMPA en el lecho de prueba con una concentración de sólidos en suspensión (SS) de 120 g/l. Durante estas pruebas, se observó que después de un día de operación, los fosfonatos ya no fueron prácticamente adsorbidos. Los residuos de calcio y sulfato en el desbordamiento fueron similares a las concentraciones de entrada (disminución cero). Como resultado, no se formó sólido. La concentración de sólido en el reactor se dividió entre 3, disminuyendo de 120 g/l a 44 g/l.

Después de un día de operación, el sólido en el reactor ya no hace posible retener el producto inhibidor de la precipitación (agente anti-cascarilla). Es posible imaginar que una vez el sólido se satura con producto inhibidor de la precipitación (agente anti-cascarilla), el último inhibe la precipitación, que implica una reducción en la concentración de sólido en el reactor. Una prueba realizada con concentraciones más altas de yeso en el reactor (hasta 420 g/l) confirmó esto, como se ilustra en la Figura 10.

Específicamente, después de 4 horas de operación (en presencia de ATMP y HDTMPA ~1,3 ppm de PO_4^{3-}), el fosfonato residual después del tratamiento alcanza 0,2 mg/l de PO_4^{3-} , que confirma la eficacia de la reducción de fosfonato (~85 %). Además, la concentración residual de calcio y sulfato que abandona el reactor muestra que de hecho tiene lugar la precipitación espontánea.

Sin embargo, después de 24 horas, el fosfonato residual llega a ser igual al contenido de entrada. Ya que el yeso que se sembró en el reactor está saturado y la producción de yeso *in situ* no permite una velocidad suficiente de renovación con yeso fresco para eliminar continuamente los fosfonatos.

Ejemplo 4

Las pruebas de laboratorio hicieron posible demostrar la función clave del carbonato cálcico en el atrapamiento de los productos inhibidores de la precipitación.

Las condiciones de operación usadas durante las pruebas son las siguientes (siendo las condiciones adaptadas en función de la prueba realizada):

- 5 - productos inhibidores de la precipitación (agentes anti-cascarilla): ATMP + HDTMPA a un contenido equivalente de PO_4 de 2 ppm
- alcalinidad total como equivalente de $\text{CaCO}_3 = 1594$ ppm
- $\text{Ca}^{2+} = 1$ g/l
- tiempo de reacción: 5 min
- 10 - pH inicial = 7,8
- regulación de pH = adición de NaOH (30 %)
- CaCO_3 sintético = 1,5 g/l $d_{50} = 28,7 \mu\text{m}$ (análisis con el granulómetro láser de Beckmann)
- CaCO_3 experimental = 1,5 g/l $d_{50} = 6,7 \mu\text{m}$ (análisis con el granulómetro láser de Beckmann)
- 15

Se probaron dos tipos de semillas: cal comercial (calcita: CaCO_3 sint.) y cal formada experimentalmente de antemano durante las pruebas (CaCO_3 exp.).

- 20 La siembra con carbonato cálcico sintético a pH 8,8 no permitió la adsorción de los fosfonatos, mientras que el carbonato cálcico que se origina a partir del método (experimental) muestra que se adsorben el 52 % de los fosfonatos.

Los dos tipos de carbonato cálcico no tienen las mismas distribuciones de tamaño, morfología y naturaleza (polimorfismo).

El carbonato cálcico sintético tiene una forma de calcita como se ilustra en la Figura 11A, mientras que el carbonato cálcico experimental parece tener una forma más de aragonito como se ilustra en la Figura 11B.

Se confirmó que el aumento en el pH no tuvo efecto sobre los fosfonatos solos.

La conclusión resumen de las pruebas de laboratorio se recopila en la siguiente tabla:

	Sin semillas			Con semillas de CaCO ₃		
	pH<8,4	8,4<pH<8,5	pH>8,5	pH<8,4	8,4<pH<8,5	pH>8,5
Precipitación CaCO ₃ solo	No	Sí	Sí	Sí pero incompleta	Sí	Sí
Adsorción de fosfonatos solo	No	No	No	No	Sí (solo con CaCO _{3exp})	Sí (solo con CaCO _{3exp})
Precipitación CaCO ₃ y adsorción fosfonatos	No	No	Sí	No	Sí	Sí

La eliminación de los fosfonatos se explica por la adsorción sobre las partículas de CaCO₃ (sin degradación). La naturaleza de la forma cristalina de CaCO₃ influye enormemente en la velocidad de adsorción de los fosfonatos sobre los cristales. Además, el pH tiene un impacto sobre la velocidad de adsorción durante la formación *in situ* del medio de adsorbente.

Estas pruebas hacen así posible demostrar que la adsorción de los productos inhibidores de la precipitación necesarios para la precipitación espontánea de las especies supersaturadas es posible solo manteniendo la formación de una forma polimórfica de CaCO₃ que dependerá del pH de la reacción.

La velocidad de adsorción del yeso y la cal durante las diversas pruebas de laboratorio se comparan en la Figura 12.

15 Ejemplo 5

Siguiendo las pruebas de laboratorio referentes a la adsorción de fosfonatos del Ejemplo 4, se realizaron pruebas piloto continuas a un pH de 8,5 para observar la eliminación de fosfonatos y la precipitación de carbonato cálcico.

20

El diagrama del dispositivo piloto es el mismo que aquel previamente presentado en el Ejemplo comparativo 3 e ilustrado en la Figura 9 y el procedimiento de operación es el mismo que en el Ejemplo comparativo 3. Las condiciones de operación son las siguientes:

- producto inhibidor de la precipitación (agente anti-cascarilla): ATMP + HDTMPA a un contenido equivalente de PO_4 de 1,8 ppm
- alcalinidad total: equivalente de $\text{CaCO}_3 = 1594$ ppm
- $\text{Ca}^{2+} = 1$ g/l la concentración de calcio se ajusta añadiendo CaCl_2
- 5 - tiempo de reacción: 30 min
- pH regulado = 8,5 (añadiendo solución al 3 % de NaOH)
- caudal total: 10 l/h
- mantenimiento de un contenido de sólidos de CaCO_3 en el reactor a 20 g/l
- semillas de $\text{CaCO}_3 = 20$ g/l
- 10 - velocidad de agitación: entre 750 rpm y 950 rpm

Durante los dos primeros días de intervención, el producto inhibidor de la precipitación no se inyectó para estudiar el comportamiento de la precipitación de carbonato cálcico a un pH próximo a 8,5.

15 Bajo estas condiciones de trabajo, como pueden observarse en la Figura 13, se eliminan aproximadamente el 60 % de Ca^{2+} y el 90 % de alcalinidad. La reacción de precipitación genera 1,7 g/l de CaCO_3 . Los resultados se recopilan en la siguiente tabla:

Parámetros	Concentración de entrada	Concentración de salida
$[\text{Ca}^{2+}]$ (g/l)	1,35	0,682
$[\text{Ca}^{2+}]$ (mol/l)	0,034	0,0171
$[\text{HCO}_3^-]$ (g/l)	0,949	0,077
$[\text{HCO}_3^-]$ (mol/l)	0,0156	0,0013
CaCO_3 precipitado	-	1,7
$[\text{CaCO}_3]_{\text{soluble}}$ (mol/l)	0,023	0,0047

20 En presencia del producto inhibidor de la precipitación, se mantiene la precipitación espontánea del carbonato cálcico. Entre el 90 % y el 100 % de los productos inhibidores de la precipitación están atrapados en el reactor.

25 Durante la prueba, el SS fluctúa entre 2 g/l y 35 g/l en el reactor. Se observa una ligera cascarilla en la tubería de extracción de lodo y también obstrucción de la pared que reduce

la concentración de sólidos en suspensión en el reactor. Aunque la concentración de SS en el reactor es realmente alta para mantener la estabilidad, la adsorción de fosfonatos sigue siendo eficiente, como puede observarse en la Figura 14.

5 Como puede observarse en la Figura 15, sin el producto inhibidor de la precipitación, los tamaños de partícula medios (D50) fueron próximos a valores de entre 40 μm y 160 μm .

Se observa que D50 y D90 aumentan enormemente después de la inyección del producto inhibidor de la precipitación, respectivamente de 70 μm a 250 μm y de 400 μm a 800 μm . El
10 D10 no parece afectarse, y no hay producción adicional de partículas finas.

El producto inhibidor de la precipitación tiene un efecto sobre los tamaños de partícula y parece mejorar enormemente la aglomeración de las partículas (como se ilustra en la Figura 16).

15 Estas pruebas a caudal continuo revelan que la precipitación de carbonato cálcico es capaz de eliminar el 90 % de los fosfonatos a un pH regulado entre 8,4 y 8,5, permitiendo la desupersaturación del CaCO_3 . El carbonato cálcico precipitado tiende a alcanzar el equilibrio de reacción entre las semillas de CaCO_3 requeridas para la adsorción de los fosfonatos y la
20 precipitación de las partículas de CaCO_3 . Las partículas de CaCO_3 creadas con los fosfonatos están aglomeradas.

Ejemplo 6

25 A partir de aquí, las pruebas se realizaron en presencia de carbonatos y sulfato (condiciones de operación similares a aquellas descritas previamente en el Ejemplo 5):

Condiciones de operación:

- caudal: 10 l/h
- 5 • tiempo de reacción: 30 min
- semilla: yeso (6 g/l) y CaCO_3 (100 g/l)
- SS objetivo en el reactor: > 100 g/l
- velocidad de agitación: 950 rpm
- tiempo de prueba: varios días

10

Composiciones (pueden variar ligeramente dependiendo de la prueba):

- $[\text{Alcalinidad total}]_{\text{reactor}} = 1\ 594\ \text{mg/l de eq de CaCO}_3$
- $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{reactor}} = 6\ \text{g/l}$
- 15 • $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{reactor}} = 1\ \text{g/l}$

Producto inhibidor de la precipitación (agente anti-cascarilla): fosfonato (ATMP y HDTMPA a 1,8 mg/l de eq de PO_4^{3-} de fosfonatos).

- 20 Del mismo modo que durante las pruebas precedentes, se eliminan más del 90 % de los fosfonatos y se elimina el 88 % de la alcalinidad, siendo esto logrado después de más de 10 días de funcionamiento. La siguiente tabla recopila algunos resultados.

25

Parámetros	Concentración de entrada	Concentración de salida
[Ca ²⁺] (g/l)	1,082	0,636
[Ca ²⁺] (mol/l)	0,027	0,016
[HCO ₃ ⁻] (g/l)	2,115	0,217
[HCO ₃ ⁻] (mol/l)	0,034	0,0035
[SO ₄ ²⁻] (g/l)	6,420	5,718
[SO ₄ ²⁻] (mol/l)	0,067	0,0595
Precipitado de CaCO ₃ (g/l)	-	0,35
Precipitado de yeso (g/l)	-	1,29
[CaCO ₃] _{soluble} (mol/l)	0,030	0,007
[CaSO ₄ ·2H ₂ O] _{soluble} (mol/l)	0,043	0,031

El rendimiento muy satisfactorio en términos de eliminación de fosfonatos durante todas las pruebas confirma que la cantidad de CaCO₃ producida mediante la reacción hace posible proporcionar una cantidad suficiente de semillas para mantener la eliminación de los productos inhibidores de la precipitación.

Los análisis de SEM representados en las Figuras 17A y 17B muestran que la morfología de las partículas precipitadas está en forma de partículas esféricas. Además, un análisis de FX hace posible demostrar la cal CaCO₃. Un análisis de SEM más detallado sugiere que el aragonito está de hecho presente. Específicamente, un aumento sobre la superficie de las partículas formadas (Figura 18) revela que están compuestas de aglomerados de agujas que son características de la forma de aragonito.

Ejemplo 7: Pruebas piloto continuas de líneas con una alta velocidad de conversión

15

Se realizaron pruebas para validar en funcionamiento piloto continuo la línea con una alta velocidad de conversión basándose en el siguiente modelado:

El esquema de la línea probada se representa en la Figura 19.

20

Antes de las pruebas, se realizó una simulación digital usando modelos de cálculo, cuyo esquema se presenta en la Figura 20. El modelado de la línea basándose en un efluente real (un agua de drenaje de mina) da los resultados que se recopilan en la siguiente tabla:

Parámetro		Alimentación Agua del acceso	Entrada Ósmosis inversa	Entrada Reactor de desupsaturación	Entrada MF/UF	Agua tratada (permeado de OI)
Caudal	m3/h	446,85	564,62	141,15	138,55	423,46
Temperatura promedio	C	13,00	13,00	13,00	13,00	13,00
Presión	bar	3,50	0,00	28,60	0,00	1,00
SC	mg/l	3374,43	13181,60	52580,71	50447,02	67,08
COT	mg/l	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SSM	mg/l	2,00	3,67	14,67	10,00	0,00
pH	-	7,35	6,80	8,03	8,45	5,22
Conductividad	uS/cm	2949,11	8844,18	27924,26	27398,48	112,88
CO2	mg/l	38,20	82,30	18,68	0,16	48,06
Sílice	mg/l	12,90	60,67	241,89	241,89	0,26
Boro	mg/l	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O2 disuelto	mg/l	10,29	9,76	9,76	7,73	9,76
Calcio	mg/l	340,00	309,51	1234,92	193,81	1,04
Magnesio	mg/l	230,00	1084,89	4328,32	4328,32	3,75
Sodio	mg/l	301,00	2127,15	8490,37	9054,82	13,73
Potasio	mg/l	7,30	33,23	131,58	131,58	0,45
NH4(+)	mg/l	0,14	0,31	0,92	0,90	0,10
NH3	mg/l	0,00	0,00	0,01	0,03	0,00
Bicarbonatos	mg/l	547,22	368,34	1469,93	31,97	4,25
Carbonatos	mg/l	0,87	0,24	24,24	1,36	0,00
Cloruros	mg/l	26,58	122,74	487,50	487,50	1,15
Sulfatos	mg/l	1900,00	9064,66	36133,26	35959,55	41,80
Nitratos	mg/l	1,00	2,80	9,63	9,63	0,53
Sulfitos totales	mg/l	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fluoruro	mg/l	0,50	0,77	3,07	1,82	0,01
PO4(---)	mg/l	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
HPO4(--)	mg/l	0,07	0,04	0,31	0,00	0,00
H2PO4(-)	mg/l	0,03	0,04	0,01	0,00	0,00
Sulfuros totales	mg/l	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Bario	mg/l	0,02	0,02	0,07	0,00	0,00
Estroncio	mg/l	6,60	5,24	20,92	0,09	0,02
Fe disuelto	mg/l	0,10	0,47	1,88	1,88	0,00
Fe total	mg/l	0,66	0,92	3,66	1,88	0,00
Mn disuelto	mg/l	0,05	0,24	0,94	0,94	0,00
Mn total	mg/l	0,21	0,36	1,45	0,94	0,00

Los resultados obtenidos en estas pruebas continuas durante varios días se recopilan en la siguiente tabla:

Parámetro		Ósmosis inversa			Unidad de desuperaturación	
		Alimentación de OI	Concentrado de OI	Agua tratada (permeado de OI)	Alimentación del reactor	Alimentación de MF/UF
SC	mg/l	14472,00	42860,00	173,00		
SSM	mg/l	0,00	0,00	0,00	0,00	300,00
pH	-	8,68	8,51	8,51	8,60	8,45
Conductividad	uS/cm	16410,00	48600,00	196,00	45169,00	44792,00
Calcio	mg/l	300,00	1022,00	3,00	1140,00	750,00
Bicarbonatos	mg/l	400,00	1470,00	16,50	1160,00	630,00
Sulfatos	mg/l	8840,00	31900,00	<40	30000,00	28700,00
P-PO4 (HEDP y DTPMPA)	mg/l	1,37	5,60	0,05	5,53	0,38
P-PO4 (ATMP y HDTMPA)	mg/l				6,82	0,80

Así se obtiene una buena calidad del permeado y, durante la etapa de desuperaturación, se obtiene la eliminación de los productos inhibidores de la precipitación (agentes anti-cascarilla), demostrada por la reducción en P-PO₄. Además, algunos de los carbonatos, calcio y sulfatos precipitan en el reactor.

5

En el sobrenadante, estas sales disueltas proceden así de la desuperaturación a un contenido que no conduce a la precipitación. Esto se confirma por el comportamiento de la membrana cerámica que no muestra obstrucción.

10

El comportamiento de una mezcla de HEDP y DTPMPA fue seguido durante toda la línea entera. Aquél de la mezcla de ATMP y HDTMPA sola durante la etapa de desuperaturación ya que se confirmó que cuando la última es eficaz, el resto de la línea está validada.

15 Cada una de las etapas del método se monitorizó específicamente.

1. *Descripción de la unidad de membrana de ósmosis inversa:*

La membrana usada para estas pruebas es una membrana de ósmosis inversa, de tipo BW30-400 (DOW®). Se realizó una simulación y entonces la monitorización de las pruebas experimentales con un objetivo en un posible potencial de obstrucción de la capa de polimerización.

20

Resultados obtenidos en la unidad de membrana de ósmosis inversa:

25

- La dosificación de productos inhibidores de la precipitación fue eficaz para todos

los productos de prueba (HEDP + DTPMPA y ATMP + HDTMPA): no se observó obstrucción a estas dosificaciones en la capa de polimerización de la membrana con recirculación del efluente desupersaturado.

- o la calidad del permeado obtenido experimentalmente es según el modelado
- o las condiciones de operación se validaron (la velocidad de rechazo, presión de alimentación, corrientes del permeado; etc.).

2. Descripción de la unidad de desupersaturación de concentrado (reactor SAPHIRA)

Las condiciones de operación son las siguientes:

- siembra del reactor con una mezcla de CaCO_3 en forma del polimorfo de aragonito + $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (150 g/l)
- tiempo de residencia = 30 min (10-11 l/h)
- regulación del pH con hidróxido sódico a entre 8,5 y 9,0
- composición del concentrado: Ca^{2+} : 1,2 g/l; alcalinidad total (TAC): 1 g/l de eq de CaCO_3 ; SO_4^{2-} : 30 g/l – 35 g/l.
- Contenido de sólidos en el reactor: mantenido entre 100 y 250 g/l

Línea experimental:

- 2 productos inhibidores de la precipitación probados / concentraciones:
 - o una mezcla de ATMP y HDTMPA con un contenido equivalente de P- PO_4 de 7,4 mg/l
 - o una mezcla de HEDP y DTPMPA evaluada a contenidos equivalentes de P- PO_4 de 4,6 y luego 5,7 ppm

Los resultados obtenidos en términos de disminución de los productos inhibidores de la precipitación se recopilan en la Figura 21 para la mezcla de ATMP y HDTMPA.

Se observa que continuamente se eliminan aproximadamente el 90 % de los productos inhibidores de la precipitación. Además, la velocidad de precipitación de la cal es aproximadamente 50 %: 90 % de los productos inhibidores de la precipitación eliminados con CaCO_3 a un pH de entre 8, 4 y 9.

35

La velocidad de atrapamiento de los productos inhibidores de la precipitación depende del tipo de polimorfismo del CaCO_3 (las partículas de aragonito tienen una mejor velocidad de adsorción). Específicamente, la velocidad de reducción ya no es tan estable cuando la calcita está presente. Las reducciones medias obtenidas durante las pruebas se recopilan en la siguiente tabla:

Parámetro		Unidad de desuperaturación	
		Alimentación del reactor	Alimentación de MF/UF
SC	mg/l		
SS	mg/l	0,00	300,00
pH	-	8,60	8,45
Conductividad	uS/cm	45.169,00	44.792,00
Calcio	mg/l	1.140,00	750,00
Bicarbonatos	mg/l	1.160,00	630,00
Sulfatos	mg/l	30.000,00	28.700,00
Fase 1 : P- PO_4 (HEDP y DTPMPA)	mg/l	5,53	0,38
Fase 2 : P- PO_4 (ATMP y HDTMPA)	mg/l	6,82	0,80

3. Descripción de la unidad de membrana de microfiltración/ultrafiltración (UF):

10 Características de los módulos de UF probados:

- material: membrana cerámica

Las condiciones de operación y líneas experimentales:

15

- alimentación: rebosamiento del reactor SAPHIRA (objetivo de sólidos en suspensión (SS) ~ 50 mg/l)
- factor de concentración = 20

20 Resultados obtenidos en la unidad de membrana de microfiltración/ultrafiltración (UF):

- las cualidades de rendimiento hidráulico son satisfactorias
- la calidad del permeado es según la simulación (ningún sólido en la suspensión)

después de la filtración)

Estas pruebas nos permitieron así validar el funcionamiento de esta línea con una velocidad de conversión del 95 %.

5

10

15

20

25

30

35

REIVINDICACIONES

1. Un método de tratamiento de un efluente líquido acuoso que contiene iones calcio y carbonato y que contiene productos inhibidores de la precipitación, comprendiendo dicho método las siguientes etapas sucesivas:

a) proporcionar un efluente líquido acuoso supersaturado con CaCO_3 y que contiene productos inhibidores de la precipitación;

b) hacer pasar el efluente obtenido en la etapa a) a un reactor con alto contenido de sólidos con un contenido de sólidos mantenido entre 20 y 800 g/l y separación sólido-líquido integrada, a un pH comprendido entre 8 y 9,2 permitiendo en una única etapa la precipitación *in situ* del polimorfo de aragonito de carbonato cálcico y la eliminación de los productos inhibidores de la precipitación;

c) recuperar un sobrenadante líquido acuoso que contiene un contenido de sólidos en suspensión inferior o igual al 0,1 % en masa del contenido de sólidos en el reactor, ventajosamente un contenido de sólidos en suspensión inferior a 50 mg/l, siendo los productos inhibidores de la precipitación fosfonatos.

2. El método según la reivindicación 1, caracterizado por que la etapa a) comprende las siguientes etapas sucesivas:

i) proporcionar un efluente líquido acuoso que contiene iones calcio y carbonato y productos inhibidores de la precipitación;

ii) concentrar el efluente obtenido en la etapa i) en iones calcio y carbonato hasta la supersaturación de CaCO_3 por método de tratamiento en membrana;

iii) recuperar el efluente líquido acuoso supersaturado de CaCO_3 que contiene los productos inhibidores de la precipitación.

3. El método según la reivindicación 2, caracterizado por que el método de membrana de la etapa ii) es un método de ósmosis directa, ósmosis inversa, electrodiálisis o nanofiltración, ventajosamente un método de ósmosis inversa o nanofiltración, y por que el

efluente recuperado en la etapa iii) es el concentrado del método de tratamiento en membrana.

4. El método según cualquiera de las reivindicaciones 2 o 3, caracterizado por que el efluente líquido acuoso de la etapa i) procede de agua industrial, municipal y/o subterránea, en particular esta es agua residual o agua industrial, en la que se añadieron productos inhibidores de la precipitación.
5. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el efluente líquido acuoso de la etapa a) comprende además iones cloruro, boro, magnesio, sulfato, bario, silicio, fluoruro, estroncio, cesio y/o fosfato, y/o metales.
6. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que comprende entre las etapas a) y b) o entre las etapas iii) y b), una etapa α) para ajustar el pH del efluente obtenido en la etapa a) o en la etapa iii) a un pH comprendido entre 8 y 9,2, ventajosamente por medio de una base.
7. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que los fosfonatos se eligen de hexametáfosfonato de sodio (SHMP), 1-hidroxi-etilideno-1,1-difosfónico (HEDP), ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico (PBTC), ácido aminotrimetilenfosfónico (ATMP), ácido hexametilendiaminatetrametilenfosfónico (HDTMPA), DTPMPA (ácido dietiltri-aminapentametilenfosfónico), BHMTMPA (ácido bis(hexametilenti-aminapenta)metilenfosfónico) y mezclas de los mismos.
8. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que el contenido de sólidos en el reactor de la etapa b) se mantiene entre 25 y 200 g/l.
9. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que el tiempo de residencia hidráulico en el reactor de la etapa b) comprende entre 3 min y 2 horas.
10. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que el reactor de la etapa b) se siembra con cristales del polimorfo de aragonito de carbonato cálcico.

11. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que comprende una etapa de separación sólido/líquido d) adicional aplicada en el sobrenadante líquido acuoso obtenido en la etapa c), ventajosamente por filtración en una membrana cerámica u orgánica para recuperar un efluente líquido.

5

12. El método según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 11, caracterizado por que comprende una etapa e) adicional para inyección del efluente obtenido en la etapa c) o de una porción o la totalidad del efluente obtenido en la etapa d) en el efluente de la etapa i).

10

13. El método según la reivindicación 12, en el que el método de tratamiento en membrana de la etapa ii) es nanofiltración u ósmosis inversa y la velocidad de conversión del método que comprende las etapas i), ii), iii), b), c) y e) y etapas a) y d) opcionales es mayor que o igual al 95 %.

15

14. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por que no se usa agente coagulante o agente floculante.

20

15. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado por que comprende una etapa f) adicional para obtener agua intersticial por un método de separación líquido-sólido, ventajosamente por deshidratación, de lodo que contiene los cristales extraídos del reactor de la etapa b), siendo ventajosamente toda o parte del agua intersticial obtenida en la etapa f) recirculada en una etapa g) mediante inyección en el efluente de la etapa e) o etapa i), siendo la posible agua intersticial no recirculada purgada en una etapa h).

25

16. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado por que comprende una etapa adicional para ajustar el pH a un $\text{pH} < 7,5$, ventajosamente reduciendo el pH, del efluente de la etapa a) y/o del efluente de la etapa i) y/o del efluente de la etapa e).

30

17. El método según cualquiera de las reivindicaciones 15 o 16, caracterizado por que el efluente de la etapa h) permite controlar la velocidad de conversión del método.

35

18. El método según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 17, caracterizado por que comprende una etapa d) y por que la etapa e) consiste en solo inyectar una porción del

efluente obtenido en la etapa d) en el efluente de la etapa i), siendo la porción del efluente no inyectado purgada en una etapa k).

5 19. El método según la reivindicación 18, caracterizado por que el efluente purgado durante la etapa k) permite controlar la velocidad de conversión del método.

10 20. El método según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 18, caracterizado por que el método de membrana de la etapa ii) es un método de nanofiltración que permite la desaturación en compuestos divalentes y no en compuestos monovalentes, siendo el permeado del método de nanofiltración de la etapa ii) tratado en una etapa iii) por un método de concentración por ósmosis inversa o evapo-concentración, preferencialmente por ósmosis inversa, con el que es posible alcanzar una velocidad de conversión del método de al menos el 95 %.

15 21. El método según la reivindicación 20, caracterizado por que el concentrado de la etapa iii) permite controlar la velocidad de conversión del método.

20 22. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, caracterizado por que es un método continuo.

25

30

35

40

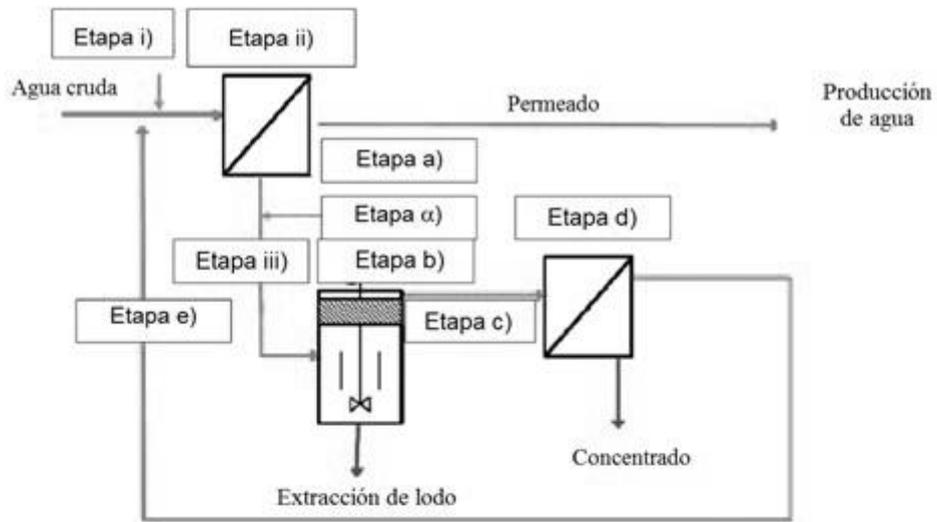


FIG 1

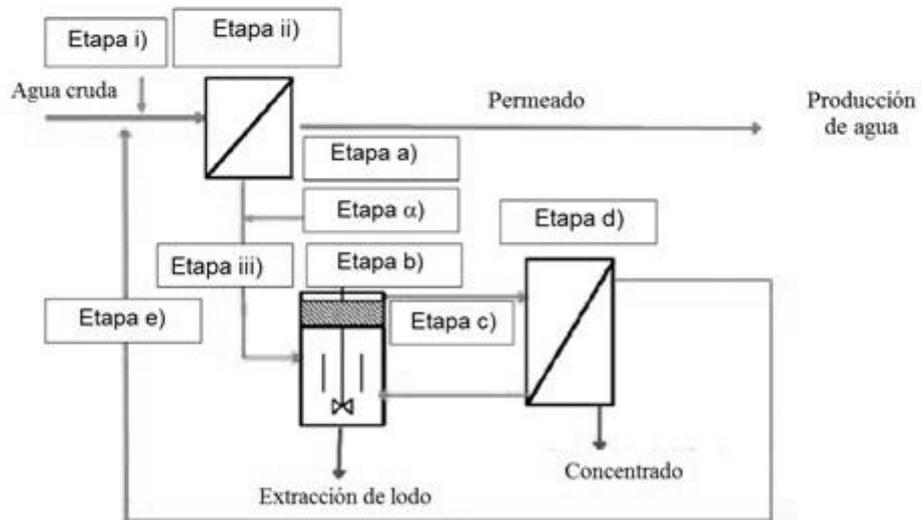


FIG 2

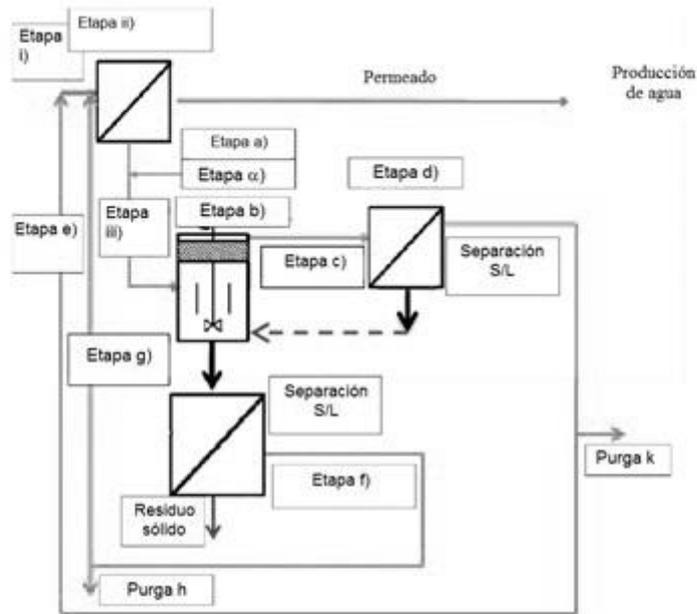


FIG 3

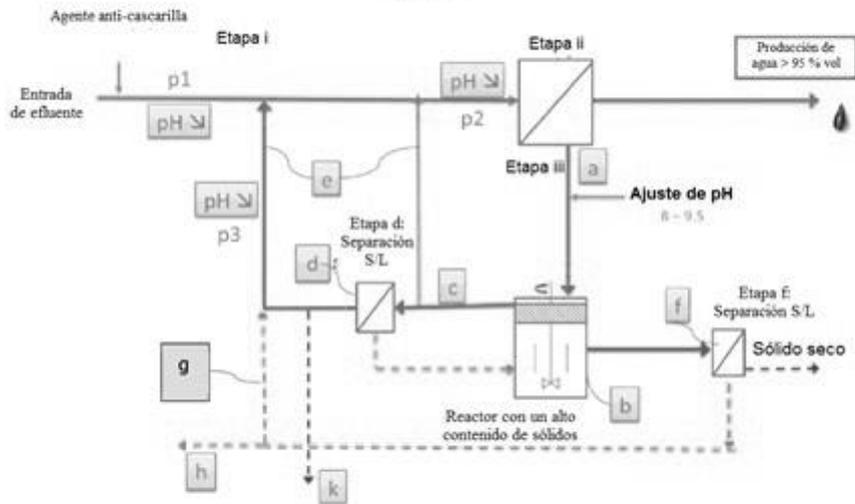


FIG 4

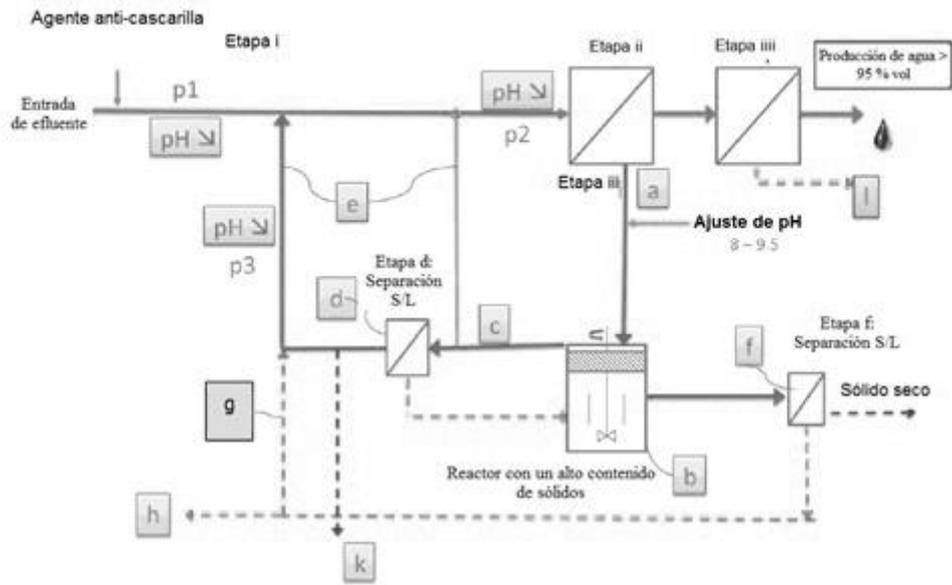


FIG 5

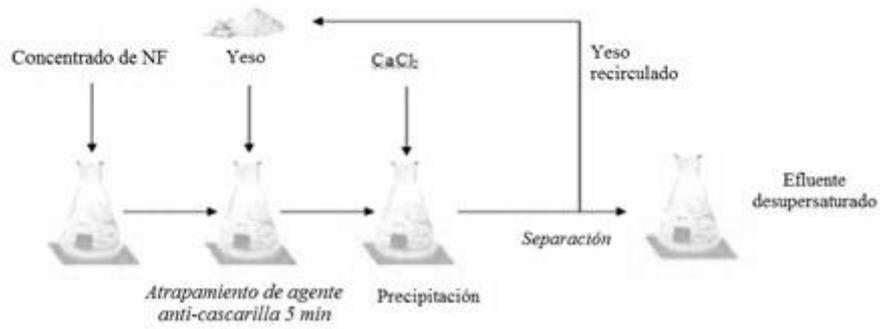


FIG 6

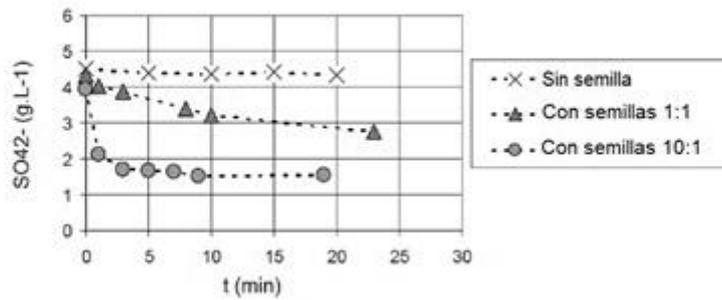


FIG 7

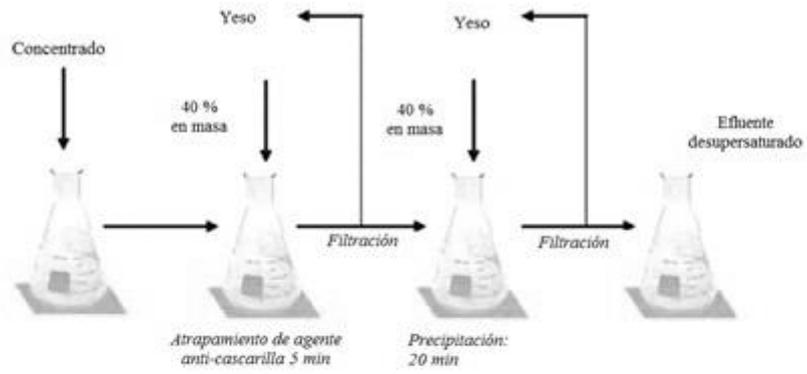


FIG 8

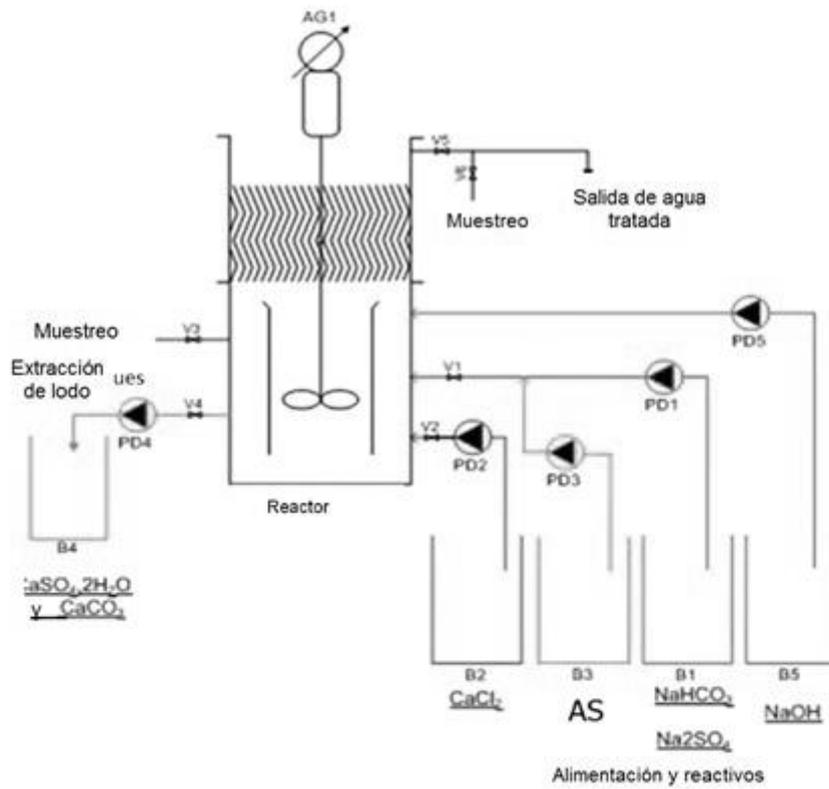


FIG 9

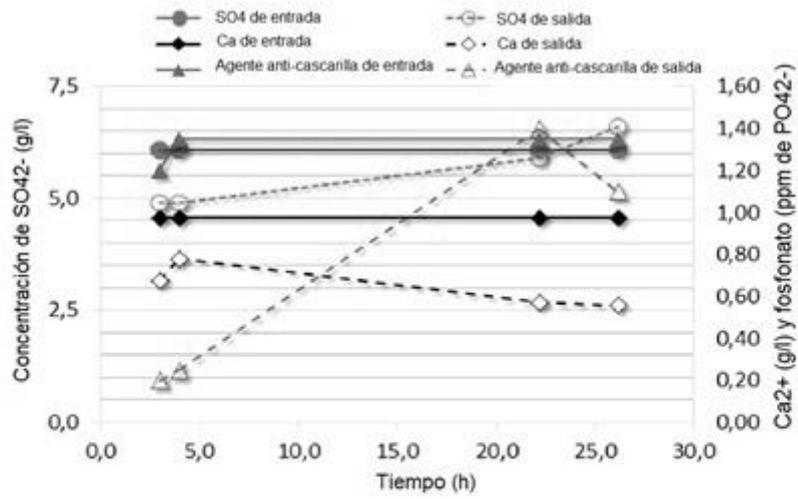


FIG 10

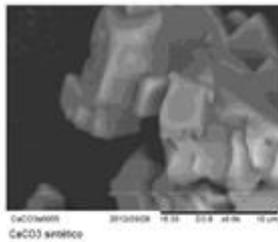


FIG 11A

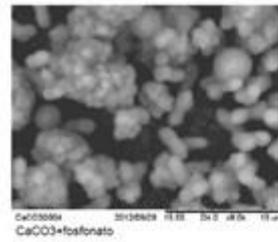


FIG 11B

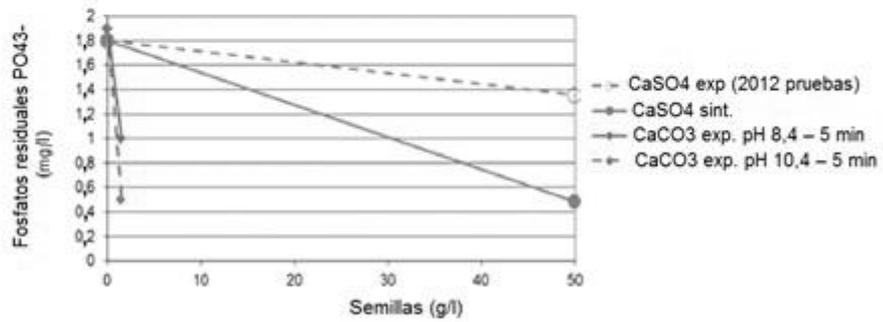
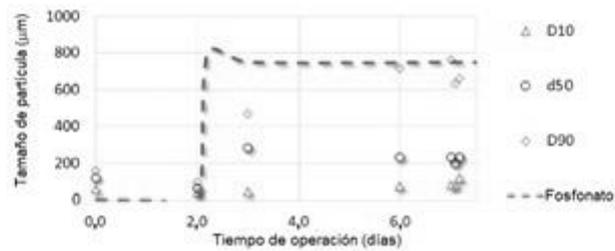
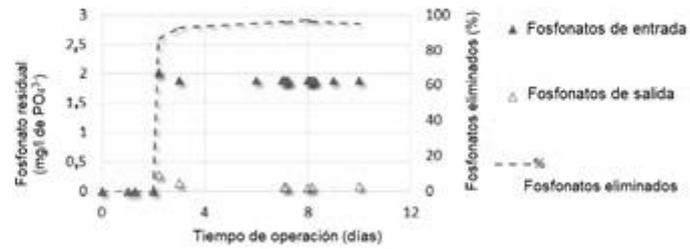
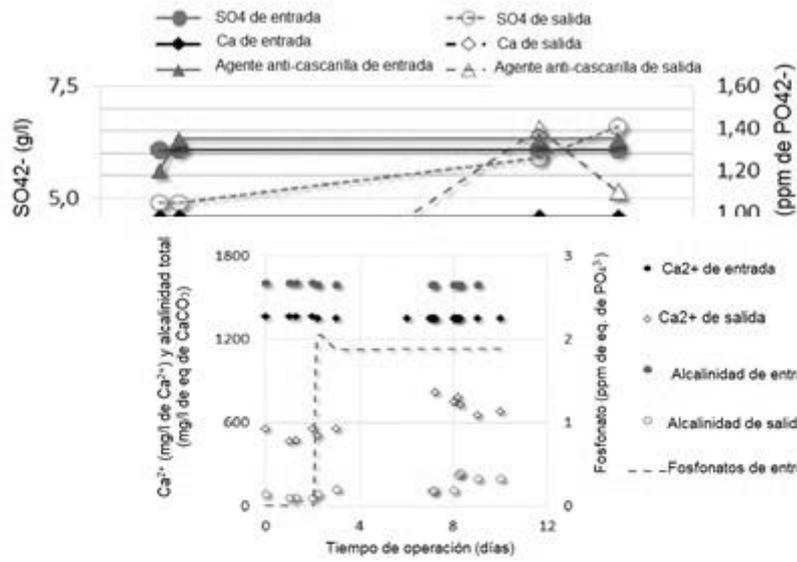


FIG 12



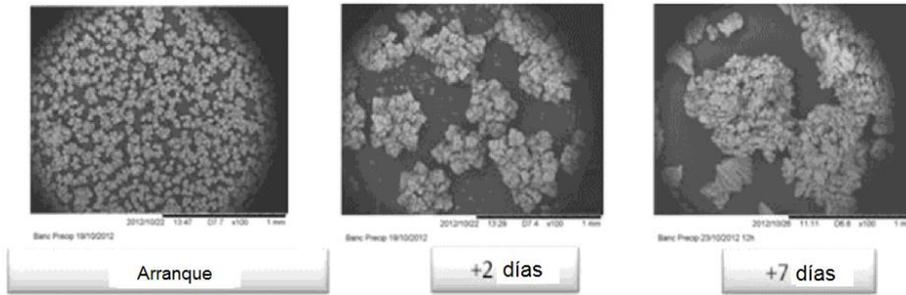


FIG 16A

FIG 16B

FIG 16C

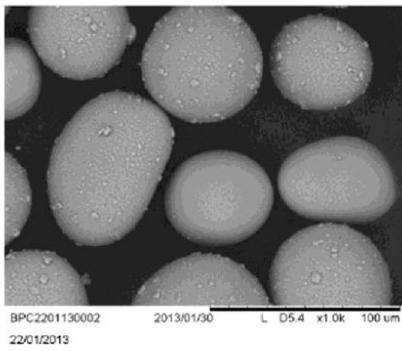


FIG 17 A

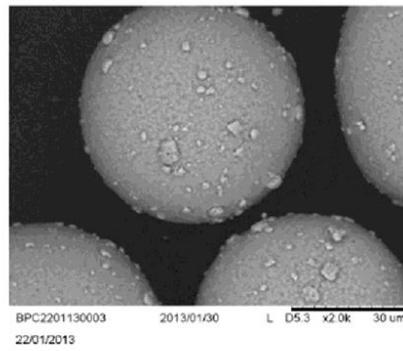


FIG 17B

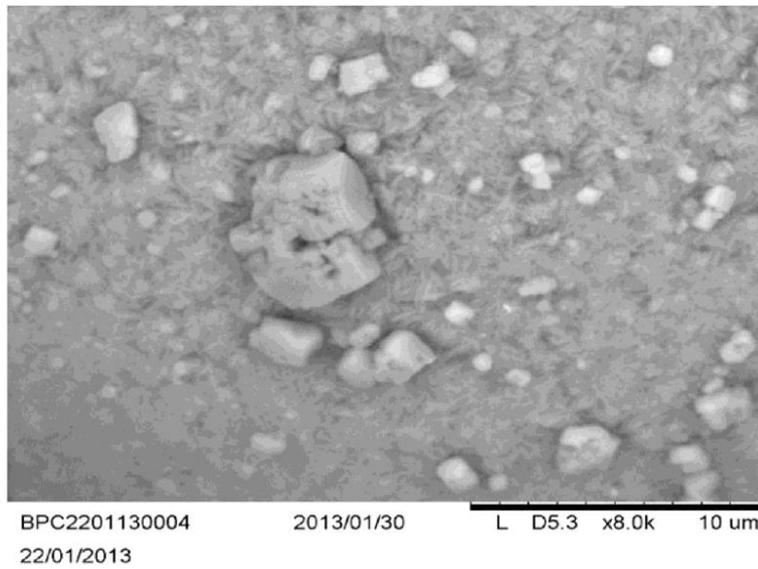


FIG 18

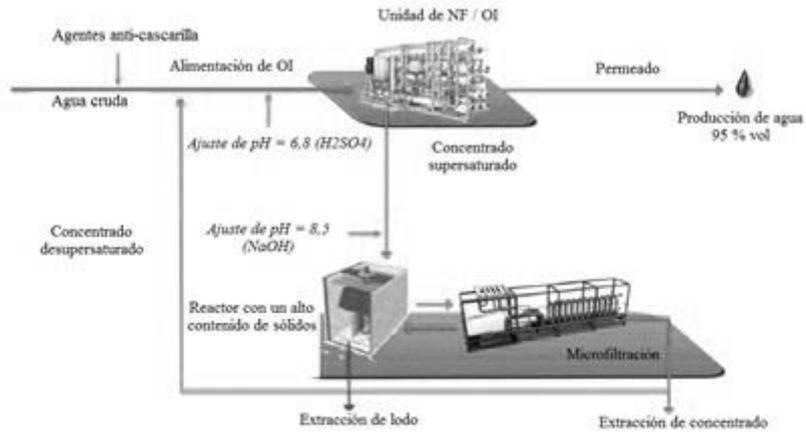


FIG 19

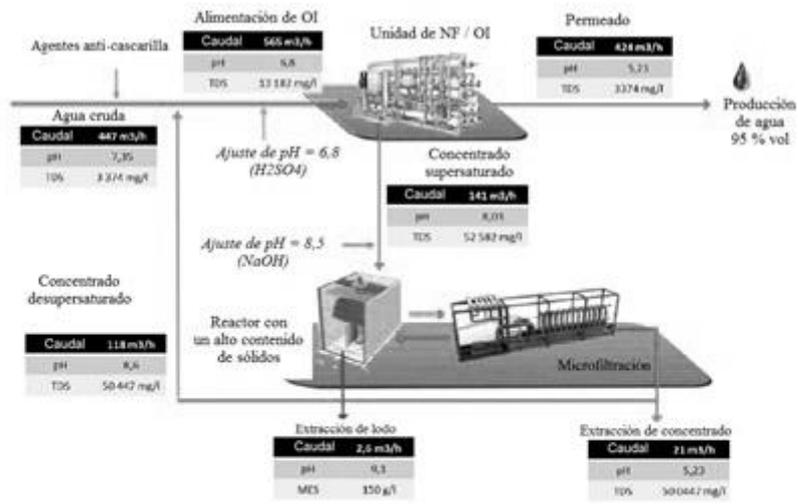


FIG 20

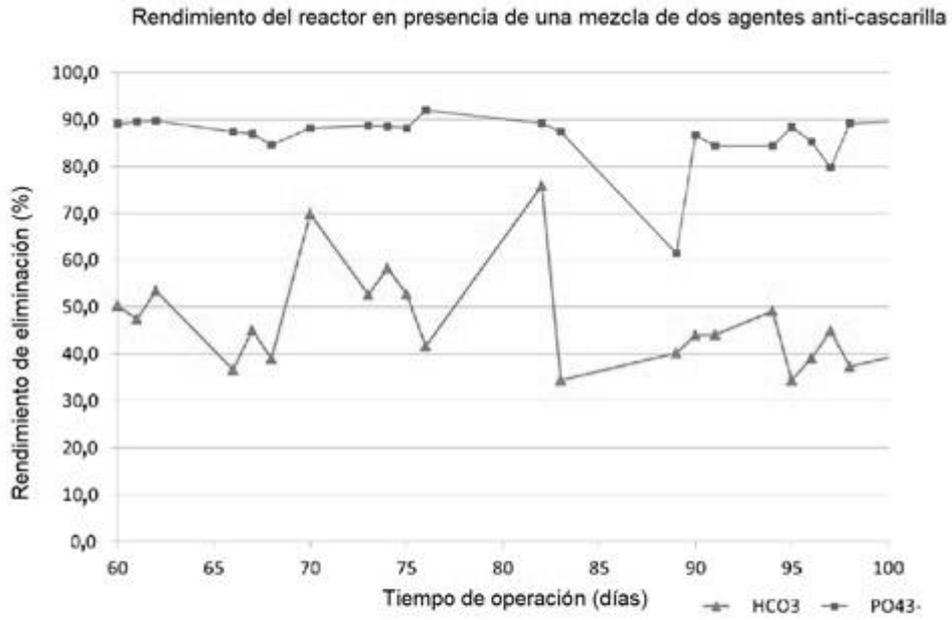


FIG 21