

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 643 583**

51 Int. Cl.:

C23G 1/36 (2006.01)

C02F 1/44 (2006.01)

C02F 1/66 (2006.01)

C02F 1/62 (2006.01)

C02F 101/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.10.2002 E 02023337 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.07.2017 EP 1310581**

54 Título: **Procedimiento para el tratamiento de agua residual que contiene ácido fluorhídrico y metales**

30 Prioridad:

07.11.2001 AT 17552001

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

23.11.2017

73 Titular/es:

**ANDRITZ AG (100.0%)
Stattegger Strasse 18
8045 Graz, AT**

72 Inventor/es:

STARCEVIC, JOVAN, DR. DIPL.-ING.

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 643 583 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para el tratamiento de agua residual que contiene ácido fluorhídrico y metales

5 La invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento de agua de enjuague de líneas de decapado que contiene ácido y metales, en el que el agua de enjuague contiene ácido fluorhídrico, que comprende la adición de solución básica o gas, y la unión de los ácidos libres en el agua residual y la subsiguiente separación del agua residual en dos corrientes parciales, en las que la primera corriente parcial exhibe un bajo contenido de metales y la segunda corriente parcial exhibe un mayor contenido de metales.

10 Después por ejemplo de un decapado mixto ácido, las aguas residuales (aguas de enjuague) son conducidas comúnmente a la neutralización. Allí son neutralizadas con lechada de cal y a continuación filtradas. Al respecto, los fluoruros y los metales permanecen en la torta del filtro. Por el contrario, la carga total de nitrato llega al canal de salida. Puesto que ahora la carga de nitrato en el agua residual está más reglamentada y con mayor rigor, se propuso el "decapado libre de nitrato", es decir usar como medio de decapado por ejemplo ácido sulfúrico, ácido fluorhídrico y peróxido de hidrógeno. Esto trae consigo sin embargo como desventaja que la calidad superficial ya no es tan buena y que la cantidad de lodo que surge después de la neutralización es mayor en aproximadamente 15 100 %, lo cual involucra un elevado costo en la disposición. Otra solución propuesta para la reducción de nitrato es el tratamiento pirohidrolítico del ácido usado neutralizado, lo cual para el ácido usado da como resultado una reducción en la carga de nitrato de 70-90 %. Sin embargo, la carga de nitrato del agua de enjuague permanece.

20 El documento US 6.210.650 B1 manifiesta un procedimiento para la regeneración de ácido clorhídrico mediante un tratamiento pirohidrolítico. En este procedimiento no se usa ácido mixto. El documento US 5.980.850 manifiesta un procedimiento para la recuperación de ácidos, en particular de ácido clorhídrico, ácido fluorhídrico y ácido nítrico desde soluciones que contienen metales, mediante tratamiento pirohidrolítico.

25 Por ello, fue objetivo de la invención el mejoramiento de los procedimientos para la ejecución más económica, en particular más conveniente desde el punto de vista energético, y además para la disminución tan amplia como sea posible de la carga de nitrato, para la recuperación también de ácidos volátiles (ácido clorhídrico, ácido nítrico/ácido fluorhídrico, etc.).

30 Para el logro de este objetivo se prevé de acuerdo con la invención que el ácido fluorhídrico (ácido libre) sea ligado mediante adición de amoníaco, y así esté presente como fluoruro de amonio, y a continuación ocurra la separación del agua residual en corrientes parciales y la corriente parcial con el contenido más alto de metales sea dejada en una instalación de regeneración y allí sea sometida a tratamiento pirohidrolítico, preferiblemente un proceso de calcinación por atomización, en el que se obtiene nuevamente ácido fluorhídrico a partir del fluoruro de amonio. El uso de amoníaco, es decir ion amonio (NH_4^-) en lugar de iones alcalinos o alcalinotérreos causa que en una instalación de regeneración posiblemente subsiguiente estén presentes sales que pueden descomponerse y a partir del fluoruro de amonio (NH_4F) puede obtenerse el ácido fluorhídrico (HF). Mediante la regeneración pirohidrolítica, preferiblemente un procedimiento de calcinación por atomización, se descomponen los nitratos hasta una parte 35 que es esencialmente de gases NO_x y pueden ser transformados en otra etapa sobre catalizadores DeNO_x en nitrógeno y agua. Los nitratos no descompuestos son recuperados como ácido nítrico. Con ello, mediante la regeneración pirohidrolítica puede garantizarse la ausencia de nitrato en el agua residual. Puesto que el contenido predominante de metales y ácidos permanece en una de las dos corrientes parciales, sólo tiene que tratarse adicionalmente esta corriente, mientras la otra corriente es dispuesta fácilmente con su contenido de metal o ácido 40 considerablemente reducido o puede ser recuperado en los procedimientos de los que había sido retirado del agua residual. Mediante la neutralización con amoníaco hay ausencia de radicales libres agresivos, de modo que para las etapas de separación (por ejemplo instalación de evaporación o filtración por membrana) pueden usarse materiales convenientes.

45 De acuerdo con una forma preferida de realización, la invención se caracteriza adicionalmente por una separación del agua residual, en una primera corriente parcial con bajo contenido de metales y elevada fracción volumétrica y una segunda corriente parcial con elevado contenido de metales y baja fracción volumétrica. Con ello se beneficia adicionalmente el tratamiento posterior y/o disposición de la corriente parcial con elevado contenido de metal y ácido, puesto que su cantidad respecto a la cantidad esencialmente no tratada que puede retornarse, es considerablemente menor.

50 En modo energéticamente conveniente, la separación del agua residual en las dos corrientes parciales puede ocurrir, de acuerdo con otro rasgo de la invención, mediante un procedimiento de separación por membrana, preferiblemente mediante ósmosis inversa. Con tales procedimientos, son viables de manera económica las relaciones de corrientes parciales de hasta 3:7, en la que en la corriente parcial más pequeña permanece la cantidad predominante de metales y ácidos. Mediante la neutralización precedente pueden usarse aquí de manera 55 práctica materiales de membrana comunes en el mercado. El procedimiento de separación y el grado de acción

son en este caso esencialmente mejores respecto a una separación ejecutada en ácido mixto.

5 Para obtener diferencias de volumen aún más altas entre las dos corrientes parciales de agua residual, de acuerdo con otra variante del procedimiento de acuerdo con la invención puede preverse que la separación del agua residual ocurra en las dos corrientes parciales mediante evaporación de al menos 50 %. Al respecto, se alcanza una concentración de sales en la corriente parcial con volumen más pequeño, que corresponde aproximadamente a aquella en el ácido usado, de modo que es posible una recuperación particularmente económica de ácido de allí. Con costo relativamente bajo, con la evaporación son altamente posibles relaciones de volumen de aproximadamente 1:9 o aún más.

10 Para la unión de las ventajas de los dos procedimientos mencionados anteriormente, una forma particularmente ventajosa de realización de la invención prevé que la separación del agua residual ocurra en las dos corrientes parciales mediante un procedimiento de separación por membrana, preferiblemente mediante ósmosis inversa, y una subsiguiente evaporación de al menos 50 %.

De manera ventajosa, en el procedimiento de acuerdo con la invención se evapora al menos 70 %, preferiblemente al menos 90 %.

15 Para hacer posible una ejecución de la evaporación más sencilla y libre de mantenimiento, la evaporación puede ser precedida por al menos una etapa de filtración. Al respecto, se eliminan principalmente los hidróxidos, los cuales podrían conducir a una incrustación de la superficie del evaporador.

20 Es posible una reducción adicional de la carga de nitrato, cuando se ajusta el valor de pH a un valor entre 2 y 8, preferiblemente entre 3 y 5. Al respecto puede evitarse un consumo excesivo de sustancias químicas, en el que incluso así se unen al menos los ácidos libres.

En algunas formas de realización de la invención, en las cuales los vapores de escape de la evaporación son capturados y retornados, estos pueden ser usados nuevamente, por ejemplo como aguas de enjuague para líneas de decapado. Los vapores de escape están sólo poco contaminados con amoníaco y con ello no es necesario ningún paso adicional de purificación antes del retorno.

25 Para alcanzar una pureza aún mayor de los vapores de escape, estos pueden ser sometidos a un procedimiento de intercambio iónico o de separación por membrana.

30 Con las etapas del procedimiento mostradas anteriormente, es factible un contenido de nitrato posible en cuanto a la corriente parcial concebida para la disposición o para el tratamiento posterior simplificado, que se satisfacen las cada vez más exigentes restricciones ambientales. Por ejemplo, son posibles en reducciones de nitrato iguales y superiores a 90 %.

En la siguiente descripción debería aclararse la invención mediante los resultados de varios ensayos de evaporación.

El agua de enjuague proveniente de un decapado de acero inoxidable tenía la siguiente composición:

35 Fe^{3+} : 2,57 g/l
 Cr^{3+} : 0,52 g/l
 Ni^{2+} : 0,30 g/l
 ΣHF : 4,4 g/l

40 A esta agua de enjuague se añadió amoníaco, de modo que se ajustó un determinado valor de pH, diferente en los ensayos individuales, a continuación se evaporó el agua de enjuague así neutralizada. La evaporación tuvo lugar a 100 °C (baño de agua) y un vacío parcial de 50 kPa. Preferiblemente, para ello se usa un evaporador a vacío, en particular en operación de dos etapas. Otros evaporadores así mismo posibles son menos ventajosos.

A continuación, se analizaron por vía química los vapores de escape.

Ensayo 1:

Adición de 3,4 g/l de NH_3 ;

45 pH antes de la destilación: 2,50, ningún precipitado

Destilado: aproximadamente 90 %, pH = 2,64

NO₃⁻: 11 mg/l

F⁻: 192 mg/l

NH₄⁺: 6 mg/l

Ensayo 2:

5 Adición de 4,6 g/l de NH₃;

pH antes de la destilación: 3,32, ningún precipitado

Destilado: aproximadamente 90 %, pH = 3,0

NO₃⁻: ~ 1 mg/l

F⁻: 121 mg/l

10 NH₄⁺: 8 mg/l

Ensayo 3:

Adición de 8,16 g/l de NH₃;

pH antes de la destilación: 6,93, inmediata formación de precipitado

Destilado: aproximadamente 90 %, pH = 10,77

15 NO₃⁻: < 1 mg/l

F⁻: 163 mg/l

NH₄⁺: 830 mg/l

Ensayo 4:

Adición de 5,7 g/l de NH₃;

20 pH antes de la destilación: 4,90, ligera formación de precipitado

Destilado: aproximadamente 90 %, pH = 8,50

NO₃⁻: < 1 mg/l

F⁻: 26 mg/l

NH₄⁺: 15 mg/l

25 Ensayo 5:

Adición de 5,7 g/l de NH₃;

pH antes de la destilación: 4,90, ligera formación de precipitado

Destilado: aproximadamente 50 %

NO₃⁻: < 1 mg/l

30 F⁻: 23 mg/l

NH₄⁺: 14 mg/l

ENSAYO 6:

Adición de 5,7g/l de NH₃;

pH antes de la separación: 4,90, ligera formación de precipitado

35 después de la ósmosis inversa 50 % del permeado con

ES 2 643 583 T3

NO_3^- : 1mg/l

F^- : 5 mg/l

Ensayo 7:

El concentrado (= retentado) del Ensayo 6 fue evaporado nuevamente

5 Destilado aproximadamente 80 %; pH = 8,5

NO_3^- : 1m/l

F^- : 20 mg/l

NH_4^+ : 15 mg/l

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para el tratamiento de agua de enjuague de líneas de decapado que contiene ácido y metales, en el que el agua de enjuague contiene ácido fluorhídrico, que comprende la adición de solución básica o gas y la unión de los ácidos libres en el agua residual y la subsiguiente separación del agua residual en dos corrientes parciales, en donde la primera corriente parcial exhibe un contenido de metales menor y la segunda corriente parcial exhibe un contenido de metales mayor, **caracterizado porque** el ácido fluorhídrico es unido por adición de solución o de gas de amoníaco y está presente como fluoruro de amonio, y a continuación ocurre la separación del agua residual en corrientes parciales y sólo la corriente parcial del agua de enjuague con el contenido de metales mayor es dejada en una instalación de regeneración de una línea de decapado y allí es sometida a un tratamiento pirohidrolítico, preferiblemente un procedimiento de calcinación por atomización, en donde mediante el tratamiento pirohidrolítico del fluoruro de amonio se obtiene nuevamente ácido fluorhídrico.
- 10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por** una separación del agua residual en una primera corriente parcial con contenido de metales menor y fracción volumétrica mayor y una segunda corriente parcial con contenido de metales mayor y fracción volumétrica menor.
- 15 3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** la separación del agua residual en las dos corrientes parciales ocurre mediante un procedimiento de separación por membrana, preferiblemente mediante ósmosis inversa.
4. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** la separación del agua residual en las dos corrientes parciales ocurre mediante evaporación de al menos el 50 %.
- 20 5. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** la separación del agua residual en las dos corrientes parciales ocurre mediante un procedimiento de separación por membrana, preferiblemente mediante ósmosis inversa, y una subsiguiente evaporación de al menos el 50 %.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 o 5, **caracterizado porque** se evapora al menos el 70 %, preferiblemente al menos el 90 %.
- 25 7. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 4 a 6, **caracterizado porque** al menos una etapa de filtración precede a la evaporación.
8. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** se ajusta el valor de pH a un valor entre 2 y 8, preferiblemente entre 3 y 5.
- 30 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 a 7, **caracterizado porque** se capturan los vapores de escape de la evaporación y se retornan como agua de enjuague a la línea de decapado.
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado porque** los vapores de escape son sometidos a un procedimiento de separación por intercambio iónico o por membrana.