

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 655 923**

51 Int. Cl.:

C02F 1/461 (2006.01)

C25B 11/04 (2006.01)

C02F 1/467 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.02.2013 PCT/EP2013/052403**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.08.2013 WO13117630**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.02.2013 E 13702815 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.11.2017 EP 2812287**

54 Título: **Electrodo para la reducción electroquímica de la demanda química de oxígeno de desechos industriales**

30 Prioridad:

07.02.2012 IT MI20120158

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

22.02.2018

73 Titular/es:

**INDUSTRIE DE NORA S.P.A. (100.0%)
Via Bistolfi 35
20134 Milano, IT**

72 Inventor/es:

BENEDETTO, MARIACHIARA

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 655 923 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

Electrodo para la reducción electroquímica de la demanda química de oxígeno de desechos industriales

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere a un método electroquímico de reducción de la demanda química de oxígeno de un desecho acuoso y a un electrodo adecuado para ello.

10 **Antecedentes de la invención**

La invención se refiere a un método electroquímico de reducción de la demanda química de oxígeno en residuos de fundición u otros desechos industriales que contienen componentes no acuosos tales como compuestos oleosos, glicoles o ceras, que hacen que el tratamiento pertinente sea difícil y costoso. Las aguas residuales de fundición requieren tratamientos destinados a disminuir una cantidad notable de sustancias orgánicas acumuladas durante las diversas etapas del proceso con el fin de permitir su reutilización o eliminación.

Los desechos típicos de una fundición de aluminio, que representa uno de los casos industriales más complejos y habituales, consiste en agua corriente o de pozo contaminada por agentes de liberación (tales como alquilaril siloxanos y ceras de polietileno etoxilado), fluido hidráulico que normalmente consiste en mezclas de glicoles (por ejemplo, etilen-propilen glicol), agentes emulsionantes, aceites minerales de parafina, aceites sintéticos (por ejemplo, aceites a base de éster carboxílico), antiespumantes (por ejemplo, los de tipo silicona), inhibidores de la oxidación (tales como amida bórica), biocidas, agentes complejantes (tales como EDTA), además de partículas de polvo y residuos de grasa. Por tanto, la demanda química de oxígeno (DQO) de un residuo de fundición no solo es muy alta (con valores típicos de 40.000 mg/l) sino que también deriva de una mezcla muy compleja de componentes. Con el fin de reducir la DQO a valores que permitan la reutilización de dicha corriente de desechos como agua de procesos (es decir, valores no mayores de 1000 y preferentemente inferiores a 500 mg/l de oxígeno) puede usarse una combinación de tratamientos de diversos tipos, con una serie de inconvenientes asociados. Como podría verificarse, el tratamiento por termocompresión en concentradores adecuados, que tiene la ventaja de no requerir el empleo de personal especialmente cualificado para su funcionamiento, no es suficiente para llevar la DQO por debajo del umbral requerido y se ve afectado inevitablemente por un arrastre de componentes tales como hidrocarburos, glicoles y tensioactivos en el condensado, lo que requiere un tratamiento posterior. Además, o como alternativa, es posible realizar un tratamiento combinado de desaceitado, ultrafiltración y ósmosis inversa, que, por el contrario, ha de gestionarse por personal dedicado especialmente en la extremadamente delicada etapa de aclarado de las membranas pertinentes. Una combinación de procesos químico-físicos y biológicos con frecuencia proporciona buenos resultados, pero se hace difícil por la variabilidad en la concentración de las especies contaminantes que se tratan, además de que supone una manipulación pesada de reactivos químicos y la necesidad de personal especializado. Todos estos problemas, por último, se aplican a tratamientos de oxidación química con reactivo de Fenton seguidos de ultrafiltración y ósmosis inversa que, sin embargo, si se gestionan con precisión, pueden proporcionar un agua de alta calidad.

Para algunas aplicaciones específicas se sabe que pueden tenerse en consideración tratamientos electroquímicos de aguas residuales, a veces atractivos por la simplicidad del proceso y por los costes muy competitivos; la mayor parte de componentes de DQO en un desecho de fundición podría, por ejemplo, reducirse por oxidación en la superficie de un electrodo polarizado anódicamente, después de una posible adición de sales al desecho en aras de transmitir una conductividad eléctrica suficiente. Por otro lado, el desecho sin tratar contiene especies contaminantes que pueden formar breas y oligómeros que conducirían a la obstrucción rápida de la superficie del electrodo y su consecuente desactivación. Deseando hacer un intento de un tratamiento electroquímico en un desecho de fundición, se requeriría al menos una etapa preliminar de desaceitado, disminuyendo considerablemente la competitividad general del proceso.

El documento US 5 225 061 A describe un módulo de electrodo bipolar hecho de una placa de metal de válvula y una placa catódica que puede estar hecha de hierro.

55 El documento CA 1 143 335 A1 describe un montaje de electrodo que comprende ánodos interdigitados hechos de metal de válvula y cátodos hechos de acero blando, tal como acero inoxidable o acero al carbono.

60 Por el documento EP 0 107 135 A1 se conoce un electrodo bipolar que comprende una parte anódica y una parte catódica que están conectadas entre sí dentro de uno y el mismo plano, donde la parte anódica y la parte catódica se sueldan entre sí a través de una parte intermedia.

El documento US 3 410 784 A describe un aparato para realizar procesos electrolíticos, donde una cámara se divide en una serie de células unitarias, y cada célula unitaria comprende un cátodo, por ejemplo, hecho de hierro, y un ánodo, por ejemplo, hecho de titanio platinado.

65

El documento WO2004/002900 A1, el documento US 2006/254930 A1 y el documento US 2006/000784 A1 describen métodos para la disminución de la demanda química de oxígeno de aguas residuales que contienen compuestos oleosos, glicoles o ceras, que comprende una etapa de electrolisis de las aguas residuales con el desprendimiento anódico de cloro en presencia de hierro trivalente. Sin embargo, estos métodos requieren un suministro externo de hierro trivalente.

Por tanto, se ha identificado la necesidad de proporcionar un método de tratamiento de desechos acuosos que contienen compuestos oleosos, glicoles o ceras, en particular, de desechos procedentes del procesamiento de fundición, que supere los inconvenientes de la técnica anterior.

Sumario de la invención

Se exponen diversos aspectos de la invención en las reivindicaciones adjuntas.

En un aspecto, la invención se refiere a un método para la disminución de la demanda química de oxígeno de aguas residuales que contienen compuestos oleosos, glicoles o ceras, que comprende una etapa de electrolisis de las aguas residuales con el desprendimiento anódico de cloro en presencia de hierro trivalente. Los inventores notaron sorprendentemente que es posible realizar la oxidación electroquímica de desechos típicos de operaciones de fundición o similares sin obstrucción de los electrodos y las células empleados mediante la adición, si es necesario, de una cantidad apropiada de iones cloruro al desecho que se trata - indicativamente de 1 a 10 g/l, por ejemplo, de 3 a 5 g/l - y por medio de una adición de iones Fe (III), con el fin de combinar la acción oxidante del cloro naciente sobre una superficie del ánodo con la acción floculante del hierro trivalente. Se descubrió que la presencia de hierro es fundamental, en particular en una etapa primaria de la electrolisis, cuando es necesario evitar la degeneración de sustancias polimerizables, tales como siloxanos, a un depósito gomoso; en una segunda etapa posterior, la electrolisis se realiza en ausencia de hierro. En este caso, puede ser aconsejable realizar una etapa de sedimentación y/o de filtración de desechos entre las dos etapas de electrolisis en una unidad adecuada fuera de la célula electrolítica. En una realización, después de la electrolisis secundaria del desecho puede realizarse una etapa de purificación final mediante ósmosis inversa, siempre que sea deseable reducir el valor de DQO de salida en un grado extremo y reducir la concentración de sal, favoreciendo el reciclaje del agua depurada al proceso original. El método desvelado proporciona resultados experimentales excelentes con diversos tipos de desechos de fundición y, en general, con aguas residuales que contienen siloxanos, ceras de polietileno, glicoles, aceites minerales, aceites sintéticos, antiespumantes de silicona, antiespumantes no silicónicos, tensioactivos, EDTA o amida bórica.

En otro aspecto, la invención se refiere a un electrodo particularmente adecuado como ánodo para la oxidación electroquímica de compuestos orgánicos en aguas residuales destinadas a la disminución de la demanda química de oxígeno de las mismas, que consiste en un componente permanente y un componente sacrificable fijado de forma liberable al mismo y en contacto eléctrico con el mismo, en el que el componente permanente comprende un sustrato de un metal de válvula, por ejemplo, titanio opcionalmente aleado, y un recubrimiento catalítico que contiene metales nobles u óxidos de los mismos, por ejemplo, óxidos de rutenio y/o iridio opcionalmente en mezcla con óxidos de titanio y/o tántalo, y el componente sacrificable contiene hierro elemental. Esto tiene la ventaja de permitir la realización de la electrolisis sin adición externa de sales de hierro trivalente, obteniendo la cantidad requerida de hierro mediante la disolución electrolítica del componente sacrificable, que se libera en la solución en forma trivalente en presencia de cloro naciente. El componente sacrificable liberable permite fácilmente, además, realizar la electrolisis en dos etapas, con una etapa opcional de filtración y/o sedimentación de componentes oleosos o cerosos floculadas entre medias, proporcionando su eliminación antes de la etapa de electrolisis secundaria. La expresión "fijado de forma liberable" se usa en el presente documento para indicar que el componente sacrificable es una pieza separada acoplada al componente permanente mediante fijación mecánica y configurada para desmontarse intencionalmente mediante una simple operación manual; en una realización, el componente sacrificable consiste en una malla o alambre de metal enganchados al componente permanente, por ejemplo, colgado en el lado superior del mismo.

En una realización, el componente sacrificable es sustancialmente coextenso con el componente permanente y se fija de forma liberable al mismo en una configuración cara a cara.

En otro aspecto, la invención se refiere a un sistema electroquímico para la disminución de la demanda química de oxígeno de aguas residuales industriales que comprende una célula electrolítica, ya sea sin separar o subdividida en dos compartimentos por medio de un separador, que contiene un electrodo como se ha descrito anteriormente en el presente documento que funciona como ánodo y un electrodo de metal de válvula o de acero que funciona como cátodo. En una realización alternativa, la invención se refiere a un sistema electroquímico para la disminución de la demanda química de oxígeno de aguas residuales industriales que comprende una célula electrolítica, ya sea sin separar o subdividida en dos compartimentos por medio de un separador que contiene dos electrodos como se ha descrito anteriormente en el presente documento, estando cada uno de ellos polarizado alternadamente como ánodo y como cátodo a intervalos de tiempo periódicos. Esto puede tener la ventaja de eliminar o reducir fuertemente la posible obstrucción por costras de cal del electrodo durante el ciclo catódico, permitiendo su disolución durante el siguiente ciclo de funcionamiento anódico. En una realización, el sistema electroquímico comprende una unidad de sedimentación y/o filtración conectada hidráulicamente a la célula electroquímica. En una realización, el sistema

electroquímico comprende una unidad de ósmosis inversa corriente abajo de la célula electroquímica.

Algunos de los resultados más significativos obtenidos por los inventores se ilustran en los siguientes ejemplos, que no pretenden limitar el alcance de la invención.

5

EJEMPLO 1

Se añadieron 4 litros de un desecho de fundición con una DQO de 38.700 mg/l de oxígeno (detectada por espectrofotometría con un kit adecuado), que consistía en poco más del 90 % en volumen de agua corriente con una dureza total promedio de 32 °F y que contenía un 0,15 % en volumen de alquil aril siloxanos, un 0,06 % en volumen de ceras de polietileno etoxilado y cantidades menores de los siguientes contaminantes:

10

- agentes emulsionantes no iónicos y aniónicos
- etilen/propilenglicol
- 15 - aceite mineral parafínico de alta viscosidad (ISO VG 460)
- aceite sintético a base de éster carboxílico
- antiespumante de silicona
- amida bórica
- inhibidores bacterianos
- 20 - EDTA
- suciedad típica de fundición (polvo de aleación de aluminio, grasas, polvo ambiental)

con 4 g/l de NaCl y 1 g/l de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ y se alimentaron a una célula electroquímica que comprendía un ánodo que consistía en una placa de titanio de 114 cm² activada con una mezcla de óxidos de rutenio, iridio y titanio, un cátodo que consistía en una malla de titanio no activada del mismo tamaño y un separador que consistía en una malla de polipropileno de 0,2 mm de espesor, con un hueco del ánodo al cátodo de 1 mm. La célula se hizo funcionar a una densidad de corriente de 500 A/m², reciclando el electrolito a un caudal constante de 400 l/h. El tratamiento se realizó controlando los niveles de DQO y de cloruro, manteniéndose este último constantemente por encima de 1 g/l mediante adiciones posteriores de sal (cada 20 horas aproximadamente). El ensayo se interrumpió después de 130

25

30

horas, cuando el valor de DQO alcanzado, de aproximadamente 900 mg/l de oxígeno, no mostró tendencia a disminuir adicionalmente, mientras que la tensión de la célula, hasta entonces estable alrededor de un valor de 7, V, comenzó a aumentar ligeramente.

35

EJEMPLO 2

Después de desensamblar, la célula presentaba una deposición de suciedad uniforme en la superficie catódica y una obstrucción parcial del separador.

El ensayo del ejemplo 1 se repitió con el mismo desecho, al que se le añadieron cloruro de sodio y sulfato férrico como anteriormente, en una célula electroquímica equivalente excepto porque comprendía dos electrodos idénticos, que consistían ambos en una placa de titanio de 114 cm² activada con una mezcla de óxidos de rutenio, iridio y titanio, actuando uno como el ánodo y uno como el cátodo. La polaridad del electrodo se invirtió cada 60 minutos. El ensayo se interrumpió después de 150 horas cuando el valor de DQO alcanzado, de aproximadamente 700 mg/l de oxígeno, no mostró tendencia a disminuir adicionalmente. La tensión de la célula se mantuvo estable a 7,4 V durante todo el ensayo.

40

45

Después de desensamblar, la célula presentaba una ligera deposición de suciedad en los electrodos y una obstrucción parcial del separador.

50

EJEMPLO 3

El ensayo del ejemplo 2 se repitió con el mismo desecho, pero sin adición externa de sulfato férrico, en una célula electroquímica equivalente excepto porque los dos electrodos, ambos obtenidos a partir de una placa de titanio de 114 cm² activada con una mezcla de óxidos de rutenio, iridio y titanio, tenían una red de hierro blando de malla ancha asegurada los mismos mediante enganche mecánico al borde superior de la placa. La polaridad del electrodo se invirtió cada 60 minutos. El ensayo se interrumpió después de 4 horas, después de lo cual las redes de hierro se separaron de las placas de titanio activadas y el desecho se sometió a filtración. Después, el tratamiento electroquímico se reanudó y se prolongó durante 63 horas más, con una tensión de la célula de 7,3 V, detectándose una DQO residual de 140 mg/l de oxígeno, que disminuyó adicionalmente a 21 mg/l de oxígeno tras alcanzar 200

55

60

horas de tratamiento global.

Después de desensamblar, la célula presentaba una ligera deposición de suciedad en los electrodos y una obstrucción insignificante del separador.

65

CONTRAEJEMPLO 1

5 El ensayo del ejemplo 1 se repitió con el mismo desecho en una célula electroquímica equivalente, sin adición externa de sulfato férrico. El ensayo se interrumpió después de 110 horas cuando la tensión de la célula alcanzó un valor de 8 V desde los 7,35 V inicial, con una DQO residual ligeramente por encima de 900 mg/l de oxígeno.

10 Después de desensamblar, la célula presentaba un recubrimiento gomoso de color gris sobre la superficie anódica, imposible de retirar mecánicamente sin dañar la activación catalítica, además de una obstrucción uniforme de la superficie catódica y del separador. También las paredes de las células, que se mantuvieron limpias después de los ensayos anteriores, mostraron indicios de un recubrimiento gomoso y pegajoso de color gris.

15 La descripción anterior no tiene por objeto limitar la invención, que puede usarse de acuerdo con diferentes realizaciones sin apartarse de los alcances de la misma, y cuyo alcance se define únicamente por las reivindicaciones adjuntas.

En toda la descripción y las reivindicaciones de la presente solicitud, el término "comprende" y variaciones del mismo, tales como "que comprende" y "comprenden" no tienen por objeto excluir la presencia de otros elementos, componentes o etapas de proceso adicionales.

20 La exposición de documentos, actos, materiales, dispositivos, artículos y similares se incluye en la presente memoria descriptiva únicamente con el propósito de proporcionar un contexto para la presente invención. No se sugiere ni se representa que todas o cualquiera de estas materias formaran parte de la base de la técnica anterior ni fueran de conocimiento general común en el campo pertinente a la presente invención antes de la fecha de prioridad de cada reivindicación de la presente solicitud.

25

REIVINDICACIONES

1. Electrodo adecuado para la disminución de la demanda química de oxígeno de aguas residuales que comprende:
- 5 a) un componente permanente; y
b) un componente sacrificable dispuesto cara a cara y fijado de forma liberable al componente permanente y en contacto eléctrico con el mismo,
- 10 consistiendo dicho componente permanente en un sustrato de un metal de válvula equipado con un recubrimiento catalítico que contiene metales nobles u óxidos de los mismos, conteniendo dicho componente sacrificable hierro elemental.
2. El electrodo de acuerdo con la reivindicación 1 en el que dicho componente sacrificable consiste en una malla o un alambre de metal enganchados a dicho componente permanente.
- 15 3. El electrodo de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2 en el que dicho componente sacrificable es coextenso con dicho componente permanente.
4. El electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que dicho recubrimiento catalítico contiene óxidos de rutenio y/o iridio en mezcla con óxidos de titanio y/o tantalio.
- 20 5. Sistema electroquímico para la disminución de la demanda química de oxígeno de aguas residuales industriales que comprende una célula electrolítica que contiene un electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que funciona como el ánodo y un electrodo de un metal de válvula o de acero que funciona como el cátodo.
- 25 6. Sistema electroquímico para la disminución de la demanda química de oxígeno de aguas residuales industriales que comprende una célula electrolítica que contiene un par de electrodos de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, cada uno de ellos polarizado de manera alternante como ánodo y como cátodo.
- 30 7. El sistema de acuerdo con las reivindicaciones 5 o 6 que comprende una unidad de sedimentación y/o filtración conectada hidráulicamente a dicha célula electrolítica.
8. El sistema de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7 que comprende una unidad de ósmosis inversa corriente abajo de dicha célula electrolítica.
- 35 9. Método para la disminución de la demanda química de oxígeno de aguas residuales que contienen compuestos oleosos, glicoles o ceras, que comprende una etapa de electrolisis de las aguas residuales con desprendimiento anódico de cloro en presencia de hierro trivalente, comprendiendo dicho método las siguientes etapas secuenciales:
- 40 a) adición opcional de sales a las aguas residuales hasta alcanzar una concentración de ion cloruro de 1-10 g/l;
b) electrolisis primaria de las aguas residuales en dicha célula electrolítica del sistema electroquímico de acuerdo con las reivindicaciones 5 o 6 con desprendimiento de cloro en la superficie de dicho componente permanente y disolución parcial de dicho componente sacrificable;
- 45 d) electrolisis secundaria de las aguas residuales en dicha célula electrolítica del sistema electroquímico después de la liberación de dicho componente sacrificable de dicho electrodo.
10. El método de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el sistema electroquímico utilizado en la etapa b) comprende una unidad de sedimentación y/o filtración conectada hidráulicamente a dicha célula electrolítica y en donde dicho método comprende la siguiente etapa entre las etapas b) y d):
- 50 c) purificación primaria de las aguas residuales que salen de dicha electrolisis primaria en dicha unidad de sedimentación y/o filtración.
- 55 11. El método de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el sistema electroquímico utilizado en la etapa b) comprende una unidad de ósmosis inversa corriente debajo de dicha célula electrolítica y en donde dicho método comprende la siguiente etapa después de la etapa d):
- 60 e) purificación final de las aguas residuales que salen de dicha electrolisis secundaria en dicha unidad de ósmosis inversa.
12. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11 en el que dichas aguas residuales son un residuo de fundición.
- 65 13. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12 en el que dichas aguas residuales contienen uno o más componentes seleccionados entre el grupo que consiste en siloxanos, ceras de polietileno,

glicoles, aceites minerales, aceites sintéticos, antiespumantes de silicona, antiespumantes no silicónicos, tensioactivos, EDTA y amidas bóricas.