

403.706



Int. Cl.: B01D, C02C

4037067

## MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: GALCON CORPORATION

RESIDENCIA: P.O. Box 1346, PITTSBURGH, Pennsylvania,

U.S.A.

ENUNCIADO: MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN PROCEDIMIENTO

PARA REDUCIR EL CONTENIDO DE AGUA

DE PRODUCTOS RESIDUALES ACUOSOS.

Prioridad: Patente estadounidense n.º 153.789 del 16-6-71



403706

- 3 -



1 a esta invención, no se conocía ningún método satisfacto-  
rio para evitar las consecuencias del ensuciamiento por mate-  
riales voluminosos. En particular, la aplicación de proce-  
sos de ultrafiltración y ósmosis inversa al tratamiento de  
5 las aguas residuales ha sido restringida debido al conteni-  
do en grasas de dichas aguas. Incluso solamente con dos par-  
tes por millón de materias hidrófobas o grasientas o de  
otras moléculas grandes en las aguas residuales se ha produ-  
cido el ensuciamiento de la membrana y la paralización del  
10 proceso de separación en unas aguas residuales típicas con-  
teniendo materia orgánica por un total de unas 300 ppm.

Con anterioridad a esta invención se conocían las  
llamadas "membranas dinámicas". Una "membrana dinámica" pue-  
de ser definida como una capa microporosa depositada sobre  
15 un substrato poroso, durante o antes del uso en un proceso  
de separación por presión a través de una capa microporosa.  
Una membrana dinámica se encuentra habitualmente en forma  
de partículas y es fácilmente separada del substrato poro-  
so.

20 Las membranas dinámicas han sido discutidas por  
Savage y colaboradores en "Hyperfiltration of Plant  
Effluents," Water & Sewage Works, Volumen 116, nº 3, (Mar-  
zo 1969), págs. 102-106 y por Johnson y colaboradores en la  
patente estadounidense nº 3.431.201.

25 En la patente francesa nº 2.005.394 se describe una  
composición auxiliar de filtración que comprende dos adsor-  
bentes, carbón activo y gel de sílice.

30 La formación de una "capa de gel" sobre una membra-  
na de ultrafiltración ha sido estudiada por Baker y Strath-  
man, "Ultrafiltration of Macromolecular Solutions with High-



1 Flux Membranes", J. App. Polymer Sci., Volumen 14, (1970),  
págs. 1197-1214 y otros. Para formar membranas dinámicas  
sobre sustratos porosos rígidos se han utilizado diversos  
materiales tales como varios óxidos hidratados y metales  
5 hidrolizables, así como diversos polielectrolitos. Véanse,  
por ejemplo, el artículo de Koppers y colaboradores, "Fil-  
tration of Organic Solutes by Dynamically Formed Membranes",  
Separation Science, 2(5), (Noviembre, 1967), págs. 617-623,  
donde se discute independientemente el uso de polielectroli-  
10 tos orgánicos, óxido de zirconio y bentonita; Shor y colabo-  
radores, "Concentration Polarization in Tubular Systems with  
Dynamically Formed Membranes", I. & EC Fundamentals, Volu-  
men 7, (Febrero, 1968), págs. 44-48, que discute la deposi-  
ción de óxido de zirconio hidratado coloidal sobre un tubo  
de carbón poroso y Johnson y colaboradores, "Hyperfiltra-  
15 tion Studies XIV-Porous Tubes Precoated with Filter Aids  
as Supports for Dynamically Formed Membranes", Desalination,  
Volumen 5, (1968), págs. 359-369.

20 Un trabajo similar a los citados está descrito en  
las patentes estadounidenses núms. 3.449.245, 3.503.789 y  
3.413.219.

Brownscombe y colaboradores, patente estadounidense  
nº 3.331.772, utilizan bentonita tratada con poliacrilato  
sódico como una combinación preferida de arcilla y polímero  
soluble en agua para formar un pre-revestimiento sobre un  
25 sustrato poroso y reparar las membranas semipermeables.

Flowers y colaboradores, patente estadounidense  
nº 3.457.171, describen el uso de un óxido grafitico, con  
o sin un aglutinante, para formar un recubrimiento sobre  
30 una membrana semipermeable.

403706

- 5 -



1 Kollsman, patente estadounidense nº 3.462.362, de-  
posita sobre un substrato poroso dos capas de polielectro-  
litos con cargas opuestas. Entre los materiales empleados  
se encuentran la montmorillonita y la tierra de diatomeas.

5 Los productos residuales de varios tipos, como las  
aguas residuales de los molinos de pulpa, han sido tratados  
por técnicas de separación por permeabilidad. Véase, por  
ejemplo, Wallace y colaboradores, patente estadounidense  
nº 3.528.901, que describe el uso de la ósmosis inversa pa-  
10 ra tratar el efluente de una fábrica de pinturas. Los lo-  
dos residuales activados también han sido concentrados o  
desaguados - véase también Water & Wastes Engineering,  
(Enero 1970), págs. 51-52 y Hinden y colaboradores "Organic  
Compounds Removed by Reverse Osmosis", Water & Sewage Works,  
15 Volumen 116, nº 12 (Diciembre, 1969), págs. 466-470. El  
efluente residual secundario es tratado por Marcinkowsky  
y colaboradores según la patente estadounidense número  
3.537.988. En el artículo de Savage y colaboradores antes  
mencionado se emplea el efluente primario. También se des-  
criben los intentos para tratar las aguas residuales cru-  
20 das por ósmosis inversa en un informe de investigación  
FWQA titulado "Reverse Osmosis Renovation of Municipal  
Wastewater"; como auxiliares se utilizan metafosfatos y po-  
lielectrolitos.

25 Que nosotros sepamos, no se ha utilizado ningún  
absorbente natural como caolín, bentonita, montmorillonita,  
hectorita, tierra de diatomeas o similares para formar una  
membrana dinámica sobre una membrana semipermeable permanen-  
te, previamente formada, que a su vez se encuentra sobre un  
30 substrato poroso, con objeto de reducir el ensuciamiento de

403706

- 6 -



1 la membrana permanente.

Estas sustancias absorbentes, naturalmente, son utilizadas normalmente para el tratamiento de las aguas (véase Hronas, patente estadounidense nº 3.066.095 como ejemplo).  
5 También han sido utilizadas en procedimientos en los que interviene el carbón activo en el tratamiento del agua, como en la patente estadounidense nº 3.252.899 de Rice y colaboradores. Los procesos de tratamiento de aguas residuales que comprenden o mencionan el uso de carbón activo y absorbentes arcillosos están descritos en las patentes estadounidenses  
10 núms. 3.171.802, 3.142.638 y 3.337.454.

#### COMPENDIO DE LA INVENCION

Hemos puesto a punto un sistema y una composición que garantizan el funcionamiento satisfactorio de una membrana permanente y un sistema de ósmosis inversa o de ultrafiltración, eliminando eficazmente las materias hidrófobas y grasientas antes de que puedan llegar a la superficie de la membrana. En una forma preferida de esta invención, puede depositarse sobre la superficie de la membrana, formando  
15 una capa lisa y uniforme, una composición que comprende un absorbente arcilloso o silíceo o materiales similares y carbón activo, haciendo uso de una presión normal (es decir de hasta 800 psi, 56 kg/cm<sup>2</sup>, o más) y flujo a través del sistema de ósmosis inversa o ultrafiltración. Las cantidades óptimas para otras soluciones de alimentación y las concentraciones óptimas de las soluciones de alimentación pueden ser determinadas por experimentación u observación, siendo  
20 la cantidad y concentración más convenientes del pre-revestimiento aquella que produce una reducción mínima del caudal y prolonga los ciclos. Una vez depositada sobre la superfi-  
25  
30

403706

- 7 -



1 cie de la membrana, la composición de este invento interceptará las grandes moléculas hidrófobas y otras moléculas indeseables por absorción sobre la arcilla. Las moléculas oleo-

5 sas y otras moléculas orgánicas, comprendidas las materias disueltas que posiblemente ensucian la membrana, son adsorbidas sobre el carbón activo. Se puede utilizar una arcilla solamente en los casos en que no se desea separar ciertos compuestos que probablemente son adsorbidos sobre el carbón activo. Las aguas residuales u otra mezcla que contenga gran-

10 des moléculas interferentes pueden atravesar la unidad de ósmosis inversa u ultrafiltración hasta que la capa de pre-revestimiento se ha llenado hasta su máxima capacidad con grasa, aceite u otro material hidrófobo o interferente, produciéndose una caída importante en el caudal. A continuación

15 es necesario eliminar el pre-revestimiento por lavado. Para el proceso de lavado, generalmente se reduce la presión y se aumenta considerablemente la velocidad o caudal del agua que atraviesa el sistema. Después de la etapa de lavado, en la que se desprecia el pre-revestimiento agotado, se coloca

20 sobre la membrana una nueva capa y se inicia un nuevo ciclo. Hemos encontrado que un pre-revestimiento típico, que comprende de 6 a 60 g de revestimiento por 1000 pies<sup>2</sup> de superficie de membrana (93 m<sup>2</sup>) es capaz de tratar aproximadamente 10.000 galones al día (37.854 litros) de aguas residuales típicas conteniendo 300 ppm de sustancia orgánica total.

25

30 Es conveniente efectuar una limpieza después de la etapa de lavado. Una pequeña cantidad de un detergente de colada convencional pasado a través del sistema eliminará gran parte del material que puede haberse adherido a la mem-

403706



1 brana. Preferiblemente el material de limpieza contendrá  
un enzima, que contribuye a evitar la acumulación de pro-  
teínas sobre la membrana. Son especialmente adecuados para  
este fin los enzimas proteolíticos, como los empleados en  
5 los detergentes de lavado doméstico ordinarios. Preferible-  
mente se dejan en contacto sobre la membrana durante un pe-  
riodo de remojo de 40 a 60 minutos como mínimo. También pue-  
den utilizarse para eliminar los iones metálicos el citrato  
amónico u otros secuestradores no encontrados normalmente  
10 en los detergentes de lavado; estos aditivos especiales de-  
ben ser inofensivos para la membrana y, preferiblemente,  
también deben ser utilizados en ciclos independientes. La  
composición del invento también puede contener un dispersan-  
te, ya que se ha encontrado que favorece el depósito del  
13 pre-revestimiento sobre la superficie de la membrana. Pre-  
feriblemente el dispersante será un metafosfato de metal  
alcalino, que también presenta la propiedad de formar com-  
plejos con los iones metálicos divalentes y/o evitar la for-  
mación de incrustaciones por los componentes incrustantes  
20 en solución mediante un "efecto de umbral" que depende de  
su concentración. La cantidad utilizada variará con las con-  
diciones. Para tratar aguas residuales crudas, se ha en-  
contrado útil una concentración comprendida entre 0,01 % y  
0,001 %. No existe una cantidad mínima que sea absolutamen-  
te ineficaz, hasta donde nosotros sabemos; la cantidad má-  
25 xima de metafosfato viene dictada por el aspecto económico.

En la serie de demostraciones descritas a continua-  
ción, se utilizó una unidad tubular Havens, conteniendo  
64 pies<sup>2</sup> (5,9 m<sup>2</sup>) de superficie interna de membrana, con  
30 una velocidad de permeación del agua normal, de 12 galo-

403706 - 9 -



14

1 nes/pie<sup>2</sup>/día (488,7 litros/m<sup>2</sup>/día) de una solución de NaCl  
a una concentración de 5000 ppm, bajo una presión de 800  
psi (56 kg/cm<sup>2</sup>) y a una temperatura de 20°C. En funciona-  
5 miento se utilizaron varias presiones, generalmente com-  
prendidas entre 500 y 550 psi (35 y 38,5 kg/cm<sup>2</sup>). Con fi-  
nes comparativos, se observó que un agua corriente del río  
Colorado (ciudad de San Diego), procesada a través de la  
unidad sin aditivos ni ningún otro tratamiento, ensuciaba  
la membrana dentro de un tiempo relativamente corto, ha-  
10 ciendo que el caudal descendiera desde un valor inicial de  
0,375 galones/pie<sup>2</sup>/hora (15,2 litros/m<sup>2</sup>/hora) a 0,27 galo-  
nes/pie<sup>2</sup>/hora (11,0 litros/m<sup>2</sup>/hora), lo que representa una  
disminución del 30 % aproximadamente dentro de 16 horas.  
Al cabo de 8 horas de limpieza, la unidad recuperó el 90 %  
15 de su caudal.

La misma unidad a la misma presión experimentó una  
disminución del caudal superior al 50 % dentro de 12 horas  
cuando se introdujeron aguas residuales crudas conteniendo  
de 2000 a 4000 ppm de sólidos disueltos totales y una can-  
20 tidad indeterminada de sólidos en suspensión. Además, al-  
gunos de los materiales ensuciadores eran especialmente di-  
fíciles de eliminar de las membranas; 8 horas de limpieza  
devolvieron a la unidad solamente alrededor del 70 % de su  
caudal.

25 Las mismas unidades se utilizaron para la aplica-  
ción de un pre-revestimiento. Se encontró factible prepa-  
rar una suspensión o composición de pre-revestimiento apro-  
piada, que podía ser mezclada con la solución de alimenta-  
ción o con la composición sometida a tratamiento, pasando  
30 la composición de pre-revestimiento a la unidad en la misma



1 forma que una solución de alimentación, formando con ello  
una capa de pre-revestimiento sobre la membrana y seguido  
de la solución de alimentación. Los materiales de pre-reves-  
5 timiento empleados en este invento son lo bastante econó-  
micos para que parte del pre-revestimiento pueda ser dese-  
chado por el extremo concentrado de la unidad; sin embargo,  
en ciertos casos, puede ser preferible reciclar este mate-  
rial. Cuando se aplica de esta forma, el espesor del pre-  
10 revestimiento no es uniforme en toda su extensión; general-  
mente es más delgado en las zonas de velocidades más altas  
y más grueso en las zonas de velocidades más bajas. No obs-  
tante, se cree que este estado es beneficioso porque, dadas  
unas presiones idénticas (que, naturalmente, están influí-  
das por los caudales y los volúmenes) y unas condiciones de  
15 operación idénticas, se producirá un flujo mayor en la zona  
de la membrana de gran permeabilidad y, por consiguiente,  
el pre-revestimiento depositado será más espeso.

Se recomienda que las unidades tubulares se dispon-  
gan en cascada o en forma cónica por técnicas corrientes  
20 ya conocidas, para reducir al mínimo las diferencias de vo-  
lumen y de caudal.

A través de la unidad antes discutida se hizo pasar  
agua corriente de San Diego, después de la aplicación de  
un pre-revestimiento constituido por una parte de tierra  
25 de diatomeas ("Celite" de la Johns-Manville Corporation),  
una parte de carbón activo granulado y 0,05 partes de me-  
tafosfato sódico. El pre-revestimiento se encontraba dentro  
de la unidad en cantidades que variaban entre 0,014 mg/pul-  
gada<sup>2</sup> y 0,14 mg/pulgaa<sup>2</sup> (0,002 y 0,02 mg/cm<sup>2</sup>) y, en una  
30 prueba posterior en la que la cantidad fue triplicada, de



1 0,042 a 0,42 mg/pulgada<sup>2</sup> de membrana (0,006 a 0,065 mg/cm<sup>2</sup>).  
Durante toda esta serie, los resultados medios con agua co-  
rriente indicaron que el flujo se reducía desde un caudal  
de 9 galones/pie<sup>2</sup>/día (366,72 litros/m<sup>2</sup>/día) a un caudal de  
8 galones/pie<sup>2</sup>/día (325,93 litros/m<sup>2</sup>/día) en un periodo de  
8 horas. Respecto a las aguas residuales crudas, el caudal  
inicial de 8,5 galones/pie<sup>2</sup>/día (346,38 litros/m<sup>2</sup>/día) se  
redujo solamente a 8 galones/pie<sup>2</sup>/día (325,93 litros/m<sup>2</sup>/día)  
en un periodo de 8 horas.

10 En las tablas siguientes, se hizo funcionar la uni-  
dad antes discutida sobre los materiales de alimentación in-  
dicados en cada tabla. El caudal se calcula como galones de  
agua permeada por pie<sup>2</sup> y por día (litros/m<sup>2</sup>/día), siendo el  
pH y las partes por millón de sólidos disueltos los del agua  
15 permeada. Para calcular el caudal del agua producida, se co-  
rrige a 26°C. La presión de operación fue siempre de 500 a  
550 psig (35 a 38,5 kg/cm<sup>2</sup> manométricos). Las aguas residua-  
les crudas de San Diego empleadas contenían de 250 a 350 ppm  
de sólidos en suspensión, 1500 a 4000 TDS (comprendidas 600  
20 a 1200 ppm de cloruro), 75 a 100 ppm de grasas y aceites so-  
lubles en hexano, 8 a 16 ppm de detergentes orgánicos, 35 a  
40 ppm de PO<sub>4</sub> y porciones periódicas de fuel-oils pesados  
Bunker C y aguas residuales crudas sépticas. La BOD media  
de las aguas residuales de San Diego es de 280 ppm y el sis-  
25 tema es sometido a grandes entradas de agua de mar. Los lec-  
tores experimentados en esta técnica reconocerán que estas  
aguas residuales son difíciles de tratar.



1

TABLA IAgua corriente - sin pre-revestimiento

<u>Horas</u>	<u>Caudal galones/pie<sup>2</sup>/día (litros/m<sup>2</sup>/día)</u>	<u>pH</u>	<u>Sólidos disueltos, ppm</u>
5 1:10	9,00 (366,70)	6,6	250
2:10	8,55 (348,32)	7,2	120
3:10	7,78 (316,99)	7,4	90
4:10	7,74 (315,38)	7,1	85
5:10	7,82 (318,61)	7,1	150
10 6:10	7,77 (321,94)	7,1	90
7:10	7,74 (315,38)	7,1	100

TABLA IIAguas residuales crudas de San Diego

Pre-revestimiento: 20 g de tierra de diatomeas y 1 g de metafosfato en 100 litros de agua corriente

15

<u>Horas</u>	<u>Caudal galones/pie<sup>2</sup>/día (litros/m<sup>2</sup>/día)</u>	<u>pH</u>	<u>Sólidos disueltos, ppm</u>
0:30	9,55 (389,11)	6,3	320
1:00	8,95 (364,57)	6,25	340
20 2:00	8,85 (360,59)	6,5	380
3:00	7,95 (323,99)	6,5	420
4:00	7,72 (317,75)	6,5	420
5:00	7,49 (305,16)	6,45	380

25

30

403706 - 13 -



1

TABLA III

Aguas residuales crudas de San Diego

Pre-revestimiento: 20 g de tierra de diatomeas, 20 g de carbón activo granulado y 1 g de metafosfato sódico en 100 li-

5

tros de agua corriente

<u>Horas</u>	<u>Caudal galones/pié<sup>2</sup>/día (litros/m<sup>2</sup>/día)</u>	<u>pH</u>	<u>Sólidos disueltos, ppm</u>
0:30	9,58 (390,30)	5,75	190
1:00	8,89 (362,21)	6,5	325
2:00	7,98 (325,18)	6,3	550
3:00	8,19 (333,68)	6,4	360
4:00	7,68 (312,90)	6,7	265
5:00	8,00 (325,90)	6,6	330
6:00	7,48 (304,83)	6,55	360
7:00	6,90 (281,15)	6,6	335
8:00	7,16 (291,69)	6,45	440

10

15

20

25

30

Para eliminar el pre-revestimiento, se puede reducir la presión o se puede aumentar la velocidad abriendo una válvula limitadora del caudal situada en el extremo inferior de la unidad. Entonces puede limpiarse el sistema.

Esta invención permite la eliminación eficaz de los fosfatos de las aguas residuales como puede observarse en la Tabla IV, que muestra los resultados sobre una unidad piloto con una capacidad de 20.000 galones diarios (75.700 litros), utilizando la composición de pre-revestimiento de esta invención formada por arcilla y carbón 1:1, que fue depositada sobre la superficie de la membrana con unos espesores que por término medio eran de alrededor de 0,1 mg/pulgada<sup>2</sup> (0,015 mg/cm<sup>2</sup>).

403706



TABLA IV

Eliminación de fosfato (como mg de PO<sub>4</sub>/litro)

Fecha	Aguas resi- duales cru- das	Agua producida				Salmuera					
		Fase I	Fase II	Combinado							
21-1-71	23,5			0,0							
21-1-71	26,5			0,0							
12-3-71	11,0			2,0	23,0						
1-4-71	31,0	0,13	1,35	0,54	55,0						
7-4-71	32,0	0,65	0,95	0,75							
13-4-71	41,0			1,10	3,0						
		<u>Orto</u>	<u>Poli</u>	<u>Orto</u>	<u>Poli</u>	<u>Orto</u>	<u>Poli</u>	<u>Orto</u>	<u>Poli</u>		
1-4-71	26,5	4,5	0,08	0,05	0,30	1,05		54,0	1,0		
7-4-71	25,5	6,5	0,13	0,52	0,23	0,72					
13-4-71	36,0	5,0						0,20	0,90	63,0	20,0

Por lo tanto, puede observarse que la invención comprende composiciones y procedimientos para auxiliar a los sistemas de separación por permeabilidad, tales como ósmosis inversa y ultrafiltración. Las composiciones preferidas comprenden: (a) una arcilla absorbente, de la que son ejemplos el caolín, la montmorillonita, la bentonita y la tierra de diatomeas, (b) carbón activo finamente dividido, que puede ser definido como un carbón que ha sido activado de forma que tenga un volumen poroso de 70 a 100 mils/g (1,778 a 2,540 mm/g) y una superficie específica total de 500 m<sup>2</sup>/g como mínimo y (c) una cantidad opcional de un fosfato dispersante. Alrededor del 80 a 90 % de la composición debe atravesar un tamiz de 325 mallas.

Generalmente se estima que los materiales capaces de absorber grandes moléculas de las soluciones o mezclas de líquidos tienen que ser materiales de gran superficie espe-

403706

- 15 -



1 cífica cuyas propiedades absorbentes son debidas fundamen-  
talmente a los espacios entre moléculas o a otras caracterís-  
ticas estructurales, en lugar de ser debido a cierta atrac-  
ción particular física o química. Por lo tanto, los materia-  
5 les absorbentes son químicamente más o menos neutros respec-  
to al material que absorben u ocuyen; su acción puede ser  
considerada similar a la de una esponja.

Por otra parte, la propiedad de la adsorción se  
aplica generalmente cuando existe una atracción física a la  
10 superficie del adsorbente. La atracción física, conocida al-  
gunas veces por fuerzas de van der Waals, como en el caso  
del carbón activo, es potenciada por el tipo de material,  
la superficie específica por unidad de volumen y la estruc-  
tura porosa del material. Otro término que puede ser apli-  
15 cado a la adsorción y absorción es el de "quimisorción",  
que implica la existencia de una atracción química entre el  
adsorbente y el material que está siendo adsorbido, conoci-  
do como adsorbato. Aunque algunas veces son citados como  
adsorbente o absorbentes, materiales tales como resinas cam-  
20 biadoras de ión, que son manufacturadas para ablandar el  
agua y para otros intercambios de ión, su uso no se consi-  
dera en este invento. Sin embargo, pueden incluirse otros  
materiales con propiedades "quimisorbentes", dentro de la  
definición de absorbentes utilizada en esta memoria.

25 Los adsorbentes útiles en la invención son clasi-  
ficados algunas veces en tipos polares y no polares. Los  
tipos polares presentan sus propiedades adsorbentes funda-  
mentalmente debido a centros iónicos sobre la superficie.  
Los tipos no polares presentan sus propiedades fundamen-  
30 talmente debido a las fuerzas de "dispersión" ó de van der



1 Waals. Algunos autores incluyen dentro de los tipos polares  
la alúmina, sulfato bórico, carbonato cálcico, vidrio, re-  
sinas cambiadoras de ión, cuarzo, gel de sílice, dióxido de  
titanio y otros óxidos metálicos, ceolitas naturales, etc.  
5 Entre los adsorbentes no polares se encuentran los negros  
de humo, carbones, grafito, carbón activo, resinas y plás-  
ticos orgánicos, parafina, sulfuros metálicos y talco. Tam-  
bién puede decirse que los adsorbentes comprenden los si-  
guientes productos: carbón de sangre, carbón de huesos, ne-  
gro de huesos, mineral de huesos, carbón vegetal, carbón  
10 animal, carbón de madera, carbones procedentes de casi cual-  
quier sustancia vegetal y carbones activados.

Otros materiales útiles que pueden ser considerados  
como absorbentes son las arcillas naturales. Las arcillas  
15 naturales pueden ser preparadas en forma de polvos o en es-  
camas o como polvos liofilizados. Cualquiera de las arci-  
llas a base de silicato de aluminio hidratado que se encuen-  
tran en la naturaleza, por ejemplo entre las arcillas del  
grupo de la bauxita podemos citar las siguientes: alumogel,  
20 bauxita, boemita, cliachita, diaspora, diasporogelita, gib-  
sita, hidrargilita,  $\alpha$ -kliachita,  $\beta$ -kliachita, esporogelita.  
También dentro del grupo de minerales arcillosos se encuen-  
tran las arcillas haloisíticas, a saber: alofano, endelita,  
haloisita, haloisita hidratada, hidrohaloisita, indianita,  
metahaloisita y schroterita. También el grupo de las ili-  
25 tes: brammalita, bravaisita, glimmerton, hidromica, ilita y  
sericita. El grupo de las caolinitas comprende: anauxita,  
carnat, clayita, colirita, dickita, ferricaolinita, ionita,  
caolín, caolinita, marga, porcelana, metacaolinita, metana-  
30 crita, microvermiculita, nacrita, neocaolín, folerita, pro-

403706-17 -



1 caolín, rectorita, severita, terra porcelana y terra samia.  
El grupo de la montmorillonita comprende: amargosita, beidelita, bentonita, cloropal, erinita, ferro-montmorillonita, hectorita, beidelita magnésica, metabentonita, montmorillonita, nontronita, otailita, piotina, saponita, esmectita y sauconita. El grupo de la palicorskita comprende: atapulgita, calciopaligorskita, floridin-floridina, gumbrina, lasallita, meerschau, paligorskita,  $\alpha$ -paligorskita,  $\beta$ -paligorskita, paramontmorillonita, parasepiolita y sepiolita. También pueden incluirse varios tipos de tierra de Fuller.

5  
10 También pueden ser útiles las ceolitas naturales como chabazita. La arcilla refractaria molida o el ladrillo refractario también pueden ser utilizados como absorbentes, así como los sólidos residuales incinerados. Las cenizas ligeras y el polvo de cemento, que son desperdicios y subproductos industriales, también tienen propiedades absorbentes. La vermiculita y la arena verde, así como las atapulgitas, también pueden ser mencionadas como tipos específicos de silicatos útiles.

15  
20 Como es sabido en la técnica, la superficie de membrana permanente puede ser formada por diferentes métodos, y en el caso más corriente la membrana se forma a partir de una solución de acetato de celulosa colada sobre un substrato poroso. El substrato poroso puede ser tubular, reforzado con fibra de vidrio, arrollado en espiral o plano. Puede estar recubierto externamente y/o dispuesto en forma de canales.  
25 Por "membrana permanente" se entiende una membrana renovable. Aunque el uso de cualquier membrana semipermeable puede ser mejorado mediante esta invención, se cree que los resultados más prácticos se consiguen con aquellas membranas cuyas per-

30

403706



1

meabilidades al agua (denominadas en esta memoria "normales", es decir empleando una solución de NaCl a una concentración de 5000 ppm, a una temperatura de 20°C y bajo una presión de 800 psi, 56 kg/cm<sup>2</sup>), de unos 7 galones/pie<sup>2</sup>/día (285,24 litros/m<sup>2</sup>/día) a unos 16 galones/pie<sup>2</sup>/día (651,97 litros/m<sup>2</sup>/día).

5

Una composición de pre-revestimiento preferida contiene de 5 a 75 % de adsorbente y de 95 a 25 % de absorbente. La composición de pre-revestimiento puede ser colocada sobre la superficie de la membrana por cualquier método conveniente.

10

En otro sistema preferido, donde la relación ponderal de arcilla (absorbente) a carbón activo (adsorbente) es de 40:60 a 60:40 y donde el medio que ha de ser tratado es un agua residual típica conteniendo alrededor de 200 ó 300 ppm de BOD como sólidos suspendidos, se ha encontrado que es necesaria una presión mínima de alrededor de 175 psi (12,2 kg/cm<sup>2</sup>) para retener el pre-revestimiento sobre la pared de la membrana donde esta última tiene un caudal de permeación normal de agua de 12 galones/pie<sup>2</sup>/día (488,90 litros/m<sup>2</sup>/día y un caudal de por lo menos 1 galón/pie<sup>2</sup>/día (40,69 litros/m<sup>2</sup>/día) contribuirá a mantener el pre-revestimiento sobre la superficie.

15

20

25

Es preferible formar un revestimiento sobre la membrana de 0,01 mg/pulgada<sup>2</sup> a 0,2 mg/pulgada<sup>2</sup> de superficie de la membrana (0,0015 a 0,031 mg/cm<sup>2</sup>). Esto es suficiente para tratar 0,022 galones de aguas residuales crudas por pulgada<sup>2</sup> de superficie de membrana (0,0128 litros/cm<sup>2</sup>) en una operación continua del proceso, durante 8 horas aproximadamente. Otros materiales pueden requerir un pre-revesti

30

403706



1

miento menor. A continuación el sistema es lavado en la forma antes descrita.

5

La composición de pre-revestimiento prolonga definitivamente el periodo de caudales relativamente altos; aunque la relación de ciclos de pre-revestimiento a eficacia es en gran parte cuestión de elección, hemos encontrado conveniente lavar el sistema cuando el caudal se reduce al 75 % aproximadamente del caudal original sin pre-revestimiento (y/o al principio de un ciclo). Con unas aguas residuales típicas conteniendo 300 ppm de sustancia orgánica total, una reducción del 75 % del caudal requerirá alrededor de 7 horas; por consiguiente se recomiendan 3 ciclos al día.

10

15

No se pretende que la invención quede limitada a las ilustraciones y ejemplos anteriores. Por lo demás, puede ser puesta en práctica dentro de los límites de las siguientes reivindicaciones.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

20

25

30

-----

-----

-----



REIVINDICACIONES

1  
5  
10  
15  
20

1. Mejoras introducidas en un procedimiento para reducir el contenido de agua de productos residuales acuosos en el que dichos productos residuales son sometidos a la osmosis inversa o a la ultrafiltración utilizando una membrana semipermeable, comprendiendo dichas mejoras el formar un revestimiento de un absorbente sobre dicha membrana semipermeable, poner en contacto dicha membrana revestida con el producto residual acuoso bajo presión, con lo que se efectúa el paso de agua a través de dicha membrana, recuperar de manera separada el agua y el producto residual de contenido de agua reducido resultantes, y eliminar dicho revestimiento de dicha membrana cuando su capacidad absorbente se ha agotado por lo menos parcialmente.

2. Mejoras según la reivindicación 1, en las que el absorbente es una arcilla.

3. Mejoras según las reivindicaciones 1 ó 2 en las que el revestimiento formado sobre la membrana contiene también carbón activado.

4. Mejoras según la reivindicación 3, en las que el carbón activado tiene una área superficial de por lo menos 500 metros cuadrados por gramo.

5. Mejoras según las reivindicaciones 3 ó 4 en las que la relación en peso de absorbente a carbón activado es de 60:40 a 40:60.

6. Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en las que el revestimiento comprende de 6 a 60 gramos, aproximadamente, por 1.000 pies cuadrados (0,0646 a 0,6458 g/m<sup>2</sup>) de membrana.

7. Mejoras según cualquiera de las reivindi-

ME

403706

- 21 -



1 caciones 1 a 6 en las que el revestimiento es eliminado cuando la velocidad de circulación a la presión inicial se reduce a alrededor del 75% de la velocidad original.

5 8. Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en las que la membrana semipermeable está soportada sobre la superficie interna de un tubo poroso.

9. Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en las que la membrana está soportada en la superficie externa de un tubo poroso.

10 10. Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en las que la membrana es una membrana arrancable y separable sobre un soporte poroso.

15 11. Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en las que se forma el revestimiento sobre la membrana en una cantidad desde 6 a 60 gramos, aproximadamente, por 1.000 pies<sup>2</sup> (0,0646 a 0,6458 g/m<sup>2</sup>) de membrana.

12. Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en las que el producto residual acuoso es agua residual cruda.

20 13. Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en las que el revestimiento se forma periódicamente sobre la membrana y se elimina periódicamente.

25 14. Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en las que se elimina el revestimiento de la membrana mediante lavado.

30 15. Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 en las que después de eliminar el revestimiento de la membrana, la membrana es lavada con un material detergente.

16. Mejoras según la reivindicación 15, en

ME

403706



1 las que el material detergente contiene una enzima.

5 17. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita por: MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN PROCEDIMIENTO PARA REDUCIR EL CONTENIDO DE AGUA DE PRODUCTOS RESIDUALES ACUOSOS.

10 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de veintidós páginas mecanografiadas.

Madrid, 9 de junio de 1.972

BERNARDO UNGRIA

P.P.

10

15

20

25

30