



419164

Int. Cl. B 01 D ; C 01 B // C 25 C

PATENTE DE INVENCION

que por veinte años para España, se solicita a favor de la Firma SCHWEIZERISCHE ALUMINIUM AG, entidad suiza, residente en CHIPPIS (SUIZA), por: "PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE FLUOR DE UNA SOLUCION ACUOSA."

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a un procedimiento para la preparación de las soluciones acuosas con contenido de cationes y aniones, sobre todo con iones de sulfato y de flúor, al objeto de efectuar la recuperación de los fluoruros contenidos en la solución acuosa, a través de una instalación de filtración de canje de iones.-

En el caso de una serie de procedimientos técnicos se producen, como consecuencias de cada procedimiento, residuos tales, como materias sólidas aguas residuales y gases de escape -- que en estado no depurado representarían una carga intolerable -- para el medio ambiente. A fin de evitar esta polución atmosférica se tomen a través del tratamiento de estas residuos unas molestias considerables que representan un importante aumento de los costos de los procedimientos técnicos.-

En la industria del aluminio se producen por ejemplo, motivado --



por la electrólisis en fusión de aluminio considerables cantidades en gas de escape que contiene polvo, vapores de alquitrán como así mismo unos volúmenes gaseosos con contenido de halógenos como, por ejemplo, con flúor. El flúor dentro de los volúmenes gaseosos no se presenta como flúor elemental, sino en forma de una combinación de flúor y como fluoruro. Con el objeto de crear unas condiciones de trabajo aceptables con respecto a la higiene industrial, estos gases de escape han de ser desviados de la cédula de la electrólisis en metal fundido, para ser evacuados una vez debidamente depurados hacia el medio ambiente. A efectos de depuración quedarán eliminados de la corriente del gas de escape, a través de una filtración, las materias sólidas así como por medio del lavado en húmedo, los componentes solubles en forma gaseosos. El lavado en húmedo no solamente exige grandes cantidades del líquido correspondiente por volumen de gas de escape a depurar, sino los mismos han de ser también preparados de tal manera que las impurezas del gas de escape que antes eran de forma gaseosa y que ahora se encuentran de forma disuelta en el líquido del lavado, no tomen influencia negativa sobre el abastecimiento de agua.

Actualmente se lleva a efecto éste tratamiento con cal, con la cual se hacen precipitar las impurezas del gas de escape que han sido disueltas en el líquido del lavado. Como consecuencia, se producen grandes cantidades del lado que no se podrán dejar simplemente depositarse sino que la sedimentación de las mismas se debe a efectuar solamente en unos depósitos especiales que resultan bastante caros.

Como electrólito se emplea en la electrólisis en fusión de aluminio un fluoruro doble de sodio-aluminio sobre el cual se base el incremento de flúor de los gases de escape. Al precipitar los iones de flúor con cal, los mismos se pierden definitivamente. Sin embargo, por el recuperado del líquido de lavado los iones de flúor, con el subsiguiente tratamiento correspondiente para obtener al fluoruro doble de sodio-aluminio, los mismos podrían ser empleados otra vez y de forma rentable como electrólito en el proce-



50 so de la electrólisis. Por una recuperación no sólo se protegería
el medio ambiente contra las voluminosas cantidades de lodo con --
contenido de fluoruro, que entonces no serían necesarias, sino que
al mismo tiempo se obtendría una ventaja de tipo económico para -
el proceso de la electrólisis, la cual consistiría en una reducción
55 de los costos para el tratamiento de los gases de escape.-

El presente invento se basa en la tarea de crear un pro-
cedimiento para el tratamiento de las soluciones acuosas que contie-
nen entre otros elementos fluoruros, en especial los gases residua-
les de pulverización con el objeto de depurar los gases de escape
60 de las cédulas de electrólisis en fusión de aluminio, procedimiento
por el cual se puede realizar la recuperación de los fluoruros que
contienen la solución acuosa de forma disuelta. De acuerdo con el
presente invento se resuelve este problema, en un procedimiento --
del tipo referido al principio, por el hecho de que la solución acuo-
65 sa pasa por una fase de filtración para canje de cationes que, co-
mo mínimo, es fuertemente ácido, a continuación por una primera -
fase de filtración para canje de aniones, que es levemente básica
y que produce la completa separación de los iones de sulfato, se-
guidamente por una segunda fase de filtración para canje de aniones
70 que es elevadamente básica y que provoca la separación de los iones
de flúor, como asimismo por el hecho de que la recuperación de los
fluoruros se efectúa de un eluato que regenera la segunda fase de
filtración para canje de aniones.-

De acuerdo con el preferente invento se lleva a efecto -
75 la recuperación del flúor de un eluato que regenera la segunda fase
de filtración para canje de aniones, y al objeto de conseguir una
recuperación óptima, el procedimiento según el presente invento ha
sido concebido de tal forma que la solución acuosa solo de la fase
de filtración para canje de cationes con un contenido en cationes,
80 metálicos de 0,001 hasta 50,0 con preferencia de 0,05 hasta 1,0 --
mgrs. litro. De acuerdo con éste invento ha de procurarse que la -
separación de los cationes metálicos de la solución acuosa sea com-
pleta. A las concentraciones indicadas para después de la fase de



85 filtración para canje de cationes se pueden dar tolerancias durante poco tiempo.-

En este tipo de funcionamiento del filtro para canje de cationes, se podrán presentar ciertas fluctuaciones en el grado de cargabilidad para las siguientes fases de filtración para canje de aniones. Se ha descubierto ahora de una manera sorprendente que el aluminio que en la forma de complejos de iones de fluoruro de aluminio está comprendido en el agua de pulverización, se rompe bastante antes que los cationes metálicos, y que se produce con relativa rapidez una igualdad de concentración de aluminio en la entrada y la salida de la fase. Si se toma esta observada ruptura de los complejos de fluoruro de aluminio y su subida en el transcurso de la correspondiente filtración por canje de cationes como el indicio para el final de su proceso de canje, con el objeto de comenzar seguidamente con su regeneración, se evitan y se eliminan por completo las posibles fluctuaciones en los capacidades de carga de fluoruros de los correspondientes filtros-intercambiadores de aniones.

Por consiguiente, se ha preferido darle al presente invento una forma tal que la solución acuosa sea sometida al efecto de la fase de filtración con caja de cationes hasta que se presenten los complejos de iones de fluoruros de aluminio en el filtrado que sale de ésta misma fase. Una estabilización de las capacidades especialmente favorable resulta si la solución acuosa sale de la fase de filtración con canje de cationes con una concentración en aluminio de uno hasta aproximadamente diez mgrs. Al litro de filtrado. Por concentración de aluminio ha de entenderse la concentración del complejo de iones de fluoruro de aluminio que ha sido calculada para el aluminio.-

Además, gracias a ésta forma del procedimiento, se podrá bajar el número de los regeneradores de, por ejemplo, 90 grs. de HCl del cien por cien, calculada para cada litro de materia de canje, la cual es necesaria para trabajar con el intercambiador hasta la ruptura de los primeros cationes monovalentes, a 60 grs. de HCl por litro de materia de canje, sin que por ello resultan las capacidades de carga más reducidos en las dos siguientes fases de filtración -



con canje de aniones, o sea, la primera y la segunda fase.-

120 Como añadidura, en ésta clase de trabajo para el intercam
biador de cationes, la cantidad de agua de lavada que es necesaria,
se reduce después de la regeneración de los intercambiadores de ---
aniones por más de la mitad. Asi, por ejemplo, se necesitan después
de la regeneración y tras la elución del fluoruro del filtro-inter-
125 cambiador de aniones de la segunda fase, tan sólo tres hasta cuatro
medidas del lecho intercambiador de agua de lavado, comparadas con
las ocho medidas al trabajar; por ejemplo, hasta la ruptura de los -
iones de sodio. En ello es derivado otro considerable ahorro en el
consumo propio de agua para el procedimiento, el cual en el caso --
130 del preferido tipo de la presente invención podrá ser rebajado, en -
un 1,5%, con respecto a la cantidad de circulación, hasta en un 3,5
- 4,5%. La cantidad de flúor obtenida por la recuperación, la cual
puede ser suministrada a la elaboración de fluoruro doble de alumi-
nio de sodio, representa un valor que ha de ser tenido en cuenta pa
135 ra la realización económica del procedimiento de acuerdo con el pre
sente invento, en lo que se refiere a los gastos de explotación.-
Cuanto mayor sea el rendimiento en flúor, o bien de una combinación
de flúor, tanto más reducidos han de ser estimados los costos del -
procedimiento. De acuerdo con el presente invento, se obtiene un al
140 to rendimiento de fluóor por el hecho de que la salida de la primera
fase de filtración con canje de aniones se pondrá el contenido de
iones de sulfato de la solución acuosa, a 2 hasta 50 mgrs. (litro pa
ra así expulsar los iones de fluor y otros iones acompañantes a la
segunda fase de filtración para el canje de aniones, ya que se ha -
145 puesto de manifiesto que, cuando la solución acuosa sale de la prime
ra fase de filtración, con canje de aniones con la máxima concentra-
ción indicado, los iones de flúor ligados en esta fase son evacuados
y conducidos hacia la siguiente y segunda fase de filtración para -
canje de aniones, de forma que hasta la separación de los iones de
150 flúor de la solución acuosa no se perderán más iones de flúor que -
pudiesen disminuir el rendimiento. Durante algún tiempo determinado
o sea durante la obturación de la completa efectividad de la primera
fase, la solución acuosa está exenta de iones de sulfato. No obstante



155 en un determinado estado del proceso de la primera fase, se introducen iones de sulfato hasta una cantidad indicada por litro dentro de la siguiente fase del procedimiento, lo cual, sin embargo, no es contrario a un rendimiento óptimo en flúor.-

160 De acuerdo con el presente invento y después de la eliminación de los iones de sulfato, se somete la solución acuosa a la separación de iones de flúor, efectuándose al mismo tiempo la recuperación del flúor de un eluato. Se ha podido observar que una recuperación muy favorable puede ser efectuada en aquél momento - cuando de acuerdo con otra ampliación ventajosa del presente invento en la segunda fase de filtración con canje de aniones, el contenido en flúor de la solución acuosa será puesto a una igualdad de concentración en los iones de flúor, tanto en la entrada - como en la salida de ésta fase, . Con ello se consigue una saturación máxima del eluato con iones de flúor para efectuar una muy - eficiente recuperación. La cantidad de iones de flúor que permanecen durante poco tiempo dentro de la solución acuosa, es relativamente reducida, por lo que no hace falta tener la misma en cuenta. Además, éste líquido tratado podrá ser empleado de nuevo como agua de pulverización, de manera que un reducido contenido de iones de flúor no será perjudicial.-

175 De una manera sorprendente se ha descubierto durante la realización del procedimiento objeto del presente invento, que la cantidad de fluoruros dentro del eluato que se produce de forma - neutral de la segunda fase de filtración para canje de aniones, podrá ser aumentada si se tiene en cuenta otra ampliación conveniente del presente invento, según la cual se entremezcla primero en el transcurso de una regeneración del filtro de iones de la segunda fase de filtración para canje de aniones, el cual está cargado con iones de flúor, una fracción del eluato alcalino, con contenido de fluoruros procedente de una regeneración previa, de una densidad mayor de 1,005 para mezclar a continuación los regeneradores propiamente dicho, aumentándose por ello la concentración de fluoruros en la parte neutral del completo proceso de la regeneración.-

180

185



190 El procedimiento objeto del presente invento se explica a continua
 ción con más detalle, basándose para ello en el plano adjunto que
 se refiere a un ejemplo para el tratamiento del agua de pulveriza-
 ción para el aire de salida de naves.-

195 Con la referencia 10 se ha denominado una cámara de pulve
 rización que se encuentra en el techo de una planta aluminio meta-
 lúrgica. Dentro de la cámara de pulverización se encuentran los --
 filtros así como una neblina de líquido que es constituida por el,
 agua de pulverización, y en la cual se retienen las impurezas del
 aire de salida, en forma sólida o bien gaseosa. El agua de pulveri-
 zación es recogida dentro de la cubeta 11 a fin de conducirlo por
 200 medio de una tubería 12 hacia un depósito de sedimentación 13. Den
 tro de éste depósito 13 se efectúa, a través de la sedimentación
 y en ampliación de los debidos intervalos, del agua de pulveriza-
 ción la separación tanto del lodo de arcilla de aluminio arrastra-
 do así como de otras partículas de materia extraña. Después el de-
 pósito se conduce el agua de pulverización hacia un filtro 14, en -
 205 el cual se separan las materias de dispersión gruesa y fina. El --
 + filtro 14 puede tener la forma de un filtro de presión, filtro de
 gravilla y/o de un filtro de cartuchos. También pueden ser emplea-
 dos otros dispositivos de filtración si los mismos son aptos para
 210 la eliminación de las correspondientes materias que están conteni-
 dos en el agua de pulverización.-

El agua de pulverización una vez limpia de todas las im-
 purezas pasa a continuación a una fase de filtración para el canje
 de cationes 15, que es fuertemente ácida. En ésta fase se retienen
 215 los cationes contenidos en el agua de pulverización como por ejem-
 plo, Ca, Mg, Fe, Na, Al, etc.etc. En la salida de la fase 15 se en-
 cuentra el agua completamente desahetada, para entrar a continua-
 ción en una primera fase de filtración para canje 16 que es lava o
 bien medianamente básica. Aquí se ligan los iones de sulfato, por -
 220 lo que los mismos son casi completamente separados de los iones de
 flúor así como también de cloro, de nitrato, etc. existiendo los -
 primeros en una forma predominante. El líquido así tratado atravie



san a continuación una segunda fase de filtración con caja de anio-
nes 17 que es lava o bien mediadamente básica, y en la que se ligan -
225 los iones de flúor, conjuntamente con los mismos indicios de iones -
de cloro, nitrato, etc. El agua que antes fué agua de pulverización
y que ahora sale de la fase 17, se ha prácticamente convertido en -
agua desalinizada, con una conductibilidad remanente de 2 a 50 us/
cm, el cual es otra vez conducido a la cámara de pulverización 10,-
230 con el objeto de provocar otra precipitación de las impurezas del -
aire de salida de la nave.-

En el ejemplo antes referido, el sistema de tratamiento -
del agua de pulverización ha sido descrito como un ciclo cerrado. Es
ta forma de llevar el presente procedimiento a la practica es prefe-
235 rido dado que por el mismo se podrá reducir a un mínimo el consumo
de agua para la depuración de los gases de escape. No obstante, si
existe la posibilidad de re-utilizar el agua que es prácticamente -
desalinizada para otros fines técnicos la misma puede ser evacuada
de la fase 17. En tal caso, el tratamiento del agua no se efectúa -
240 como proceso de ciclo cerrado sino como proceso de tipo continuo.--

Una nave de electrólisis se encuentra constantemente en -
servicio y, por consiguiente, hará tratar también el agua de pulve-
rización de la correspondiente cámara 10, de una manera ininterrum-
pida. Para este fin se han previsto, con preferencia, cada vez dos
245 unidades del filtro 14 así como aquellos de las fases 15, 16 y 17 --
a fin de poder contar para la limpieza del filtro 14; y para la re-
generación de las fases 15, 16 y 17, respectivamente, siempre con un
sustituto. Cada una de las unidades de respuesto va conectada con -
preferencia una detrás de otra y de forma alterna; no obstante, las
250 mismas podrán estar conectada también de forma paralela entre si.--

Con 18 se han referenciado en las fases 15, 16 y 17, las
entradas para los regeneradores así como para el agua de lavado, mien-
tras que la referencia 19 indica las salida correspondientes, que -
pueden ser conectadas otra vez a los filtros. Sin embargo, por razo-
255 nes de más claridad en el plano se ha dibujado el mismo de una forma
muy esquematizada.-



De acuerdo con el presente invento se mantiene la fase de filtración para canje de cationes 15 tanto tiempo en funcionamiento hasta que la solución acuosa, es decir, el agua de pulverización, -
260 tenga en la salida de la fase de filtración 15 un contenido de cationes metálicos de 50 mgrs/litro como mínimo. No obstante, se prefiere que el contenido de cationes metálicos sea del orden de 0,05 hasta 1,0 mgrs/litro, dado que por ello aumentará el rendimiento, en fluor así como la rentabilidad del procedimiento, por ejemplo, debi
265 do a la reducción del consumo de agua de lavado de la instalación.- Sin embargo como ya antesmencionado al objeto de eliminar las fluctuaciones en la capacidad, es preferido mantener el funcionamiento solamente hasta que los complejos de iones de fluoruros de aluminio aparezcan en la forma conveniente dentro de la concentración indica
270 da por el filtrado.-

A fin de garantizar un proceso de tratamiento de forma con tínua para el agua de pulverización, se han previsto preferentemente dos o más filtros para canje de cationes que están colocados de for ma alterna y el uno detrás del otro. El filtro que está conectado -
275 primero, quedará desconectado al producirse la ruptura de los catio nes metálicos o bien de los referidos complejos para la regeneración a fin de ser conectado el segundo filtro para sustituir al primero. La reactivación del canje de cationes que es fuertemente ácido, se -
280 lleva a efecto preferentemente con ácido clorhídrico o bien con áci do sulfúrico diluido. En el caso de emplear ácido sulfúrico, se han de tener en cuenta los correspondientes métodos de regeneración es pe ciales, con la adición, en su caso, de agua de dilución. Sin embar bo, la reactivación se podrá efectuar también con otros conocidos --
285 ácidos diluidos. Para tal fin se enjuaga el filtro agotado en retor no, al objeto de reblandecer el lecho del canje y para eliminar posible impurezas, a fin de regenerar con ácido diluido en el sentido de la corriente normal, limpiándose a continuación sin empleo de --
290 ácido se prefiere la regeneración en el sentido de la corriente nor mal, a una regeneración de contracorriente, a fin de reducir a un mí nimo el cambio de la estratificación del lecho de canje de cationes.



El procedimiento objeto del presente invento ha previsto efectuar la primera fase de filtración para canje de aniones 16 -- hasta la completa carga con iones de sulfato, a fin de provocar la máxima expulsión de los iones de flúor, de cloro y de nitrato que ya están ligados. Solo con la excepción de un corto periodo de --
295 arranque después de cada regeneración; el filtro de la fase el cual se encuentra cada vez en la primera posición 16 es atravesado durante el tiempo, entero de su funcionamiento por un agua completamente desahogada que proceda de la fase de filtración 15 y cuyo contenido en iones de flúor y demás aniones monovalentes es aproximadamente, igual tanto en la entrada como en la salida. El contenido en iones de sulfato en cambio es en la salida y hasta su ruptura prácticamente y de forma constante igual a cero, dado que los mismos son ligados por completo dentro del filtro 16. Este filtro
300 16 es sustituido por un segundo filtro que de forma preferida se ha conectado detrás del otro, tan solamente cuando el filtrado haya alcanzado una concentración de iones de sulfato de hasta 50 mgrs./litro, dado que con ello queda asegurado un desplazamiento máximo de los iones de flúor, que primero han sido ligados ahí, hacia la siguiente fase de filtración 17, a efectos de una óptima recuperación de flúor. La regeneración del cada vez primer de la fase 16 --
310 filtro es efectuada a través de un enjuague de retorno del lecho para canje de aniones, con objeto de realizar un esponjamiento, seguidamente se evacuará el agua de la cámara de subida que se encuentra por encima del lecho. En determinadas circunstancias se podrá devolver el agua de enjuague de retorno así como el agua de la cámara de subida, el ciclo afin de compensar las pérdidas que son --
315 acondicionadas por el procedimiento. A continuación es realizada la carga de hidróxido sódico diluido que se ha calentado por ejemplo, a 30 hasta 35°C, con una carga específica entre 3 - 20 m³/h. y m³ de resina de intercambiadores. Durante la regeneración se producen una primera fracción de eluato neutral que se compone en primer lugar de una solución de sulfato sódico, y seguidamente se presentarán las fracciones de eluato alcalinas de diferentes intensidad (fuerte, débil), pudiéndose emplear la fracción débil para un
320 uso que se describe más adelante.--
325



La separación de los iones de flúor es efectuada en la fase de filtro para canje de aniones 17, que se encuentra detrás del filtro 16. La fase 17 se compone con preferencia de dos filtros que están situados uno detrás de otro. La cada vez primera unidad de filtración de la fase 17 se quedará tanto tiempo funcionando hasta que el contenido de iones de flúor de la solución acuosa, es decir, del agua para el rociado, acuse una igualdad de concentración, tanto en la entrada como en la salida de la fase 17. Dado que el filtrado de la fase 17 es conducido a la cámara de pulverización 10, la concentración de fluoruros admisible podrá ser durante poco tiempo igual a aquella de la entrada, al objeto de conseguir una carga la más completa posible del lecho intercambiador de aniones de flúor, aprovechando la capacidad entera del intercambiador de aniones leve o bien medianamente básico 17.-

Para el caso de que el paso de la cantidad de flúor fuese perjudicial, la colocación de un segundo filtro detrás del primero ofrece la ventaja de ligar el escape de los iones de flúor y de otros iones lo cual no podría efectuarse en el caso de una colocación en paralelo. Por este motivo quedará asegurado, a pesar de existir cierta cantidad de iones de flúor escapados, que prácticamente se podrá llevar hacia la cámara de pulverización o bien hacia una tubería de agua residuales de acuerdo con el modo de funcionamiento elegido agua desalinizada con una conductibilidad remanente entre 2 y 50 $\mu S/cm$. y contenidos remanentes en iones de flúor de menos de 0,5 mgrs/litro.-

Una vez alcanzada la igualdad de concentración de los iones de flúor en la entrada y salida del primer filtro de la fase 17, el mismo será desconectado a efectos de la regeneración y elución de los iones de flúor e indicios de otros iones. Durante el tiempo de su regeneración, la instalación puede seguir funcionando de forma continua con el filtro de repuesto de la fase 17. Después de la elución y reactivación del filtro desconectado, éste se conectará ahora en segundo o bien en último lugar. Por este modo de operación se consigue una carga del material del intercambiador hasta



22 a 27 grs. de F/litro de intercambiador que son fácilmente eluibles con hidróxido sódico como, por ejemplo, NaF.-

365 También la regeneración se efectúa después del usual enjuague de retorno del lecho intercambiador de aniones y la evacuación del agua de enjuague de retorno y del agua de la cámara de subida que se encuentra por encima del lecho. Tanto el líquido de enjuague de retorno como el aguado, la cámara de subida pueden ser devueltos al ciclo con el objeto de compensar las pérdidas que éste hayasufrido. A continuación se dejará pasar hidróxido sódico di
370 luído con una temperatura de aproximadamente 30 a 35°C, teniendo éste una carga específica de tres hasta veinte m³/y m³ de resina de canje. Se produce una fracción neutral de eluato, que se compone en primer lugar de una solución de fluoruro sódico, como asimismo una fracción fuerte y levemente alcalina que es formada por hidróxido sódico y agua, y la cual se produce por el repetido lavado
375 del intercambiador de aniones hasta la eliminación de la base.

La fase de filtración de canje de cationes 15 es regenerada con ácido clorhídrico. Para la neutralización del ácido clorhídrico regenerador excedente se emplea la fracción del eluato de
380 las fases 16, la cual es fuertemente alcalina. La fracción del eluato de la fase 17, la cual es fuertemente alcalina, se conduce con preferencia a una elución previa de la fase 17, tal como se explica a continuación.

En las fases 16 y 17 se producen, como ya mencionado aparte de las fracciones fuertemente alcalinas también fracciones debilmente alcalinas que proceden del enjuague del medio regenerador. También estas fracciones levemente básicas, pueden ser añadidas como medio de dilución al hidróxido sódico, que está empleado para la preparación del hidróxido, siempre que la conductibilidad de las
390 mismas sea mayor de 300 vS/cm. Aquellas partes de estas fracciones que tengan valores de conductibilidad más reducidos, son conducidos al ciclo.-

La solución de fluoruro sódico que se extrae del primer filtro de aniones de la fase de filtración 17, es conducida hacia
395 la recuperación de criolita o bien otra re-utilización. La solución



del primer filtro de aniones de la fase de filtración 16, la cual -
 contiene en primer lugar sulfato sódico se empleará para otros fi-
 nalidades. Gracias a la antes referida técnica de regeneración y de
 elución con respecto a las dos fases de filtración de canje de a--
 400 niones 16 y 17, los regeneradores son aprovechados de una forma --
 económica, reduciéndose al mismo tiempo a un mínimo los costes de
 los productos químicos como asimismo las necesidades adicionales -
 de agua de la instalación del ciclo.-

Como sorpresa se ha descubierto durante la realización -
 405 del procedimiento objeto del presente invento, que la cantidad de
 fluoruros dentro del eluato neutral, que se produce de la fase de
 filtración 17 puede ser aumentada desde 22 a 27 grs. F'/1, alcanzados
 hasta el presente a 33 hasta 36 grs. de F/litro de intercambiadores
 de aniones, si se emplea la fracción de eluato de la fase de fil--
 410 tración 17, la cual es fuertemente alcalina, para una elución pre-
 via a la siguiente regeneración propiamente dicho. Gracias a ello
 se consigue un aumento de la concentración de fluoruros que es apro-
 ximadamente del 33 al 45%. La concentración en iones de flúor den--
 tro de éste eluato neutral aumenta en esta forma de proceder desde
 415 aproximadamente 12 hasta 14 grs. de F/litro anteriormente a aproxima-
 damente 15 a 16 grs. F/1 de eluato neutral.-

Una aclaración adicional sobre el procedimiento de acuer-
 do, con el presente invento, se obtiene mediante el siguiente ejem-
 420 pl-o: EJEMPLO

El agua residual que se concentra después de su pulveri-
 zación en las cámaras de las instalaciones de depuración de los ga-
 ses de escape de las naves de la electrólisis de una planta aluminio
 metalúrgica, posee después de una sedimentación de aproximadamente
 18 horas, a efectos de separación del lodo de arcilla de aluminio,
 425 la siguiente composición variable:

PH	3 - 4
Na°	10 - 40 mgrs./litro
Ca**	10 - 50 idem
Mg**	2 - 5 "



430	Al ^{°°}	5 - 20 "
	Fe-ges	3 - 10 "
	F'	50 - 200 "
	Cl'	3 - 20 "
	SO ₄ "	10 - 60 "
435	NO ₃ '	1 - 5 "
	Si	0,1- 0,5 "

Este agua rociada comprendia una parte de agua adicional - no tratada de un 10 hasta el 15%, la cual tenia la composición que se indica en la siguiente tabla:

440	pH	7,0- 7,6
	Na'	6 - 12 mgrs./litro
	Ca ^{°°}	70 - 80 idem
	Mg ^{°°}	10 - 13 "
	Al ^{°°°}	0,05 "
445	Fe-ges	0,1 "
	F'	0,1 "
	Cl'	15 - 20 "
	NO ₃ '	4 - 6 "
	SO ₄ "	30 - 35 "
450	Si	2 - 3 "

A través de un dispositivo de toma se saca constantemente agua residual que es bombeada hacia otro pequeño recipiente colector para agua natural del cual se sacan en determinados intervalos probetas de agua acumulada al objeto de efectuar un control analítico.

455 De éste recipiente se conduce el agua para el rociado a la propia instalación de diclo intercambiador de iones con un caudal de aproximadamente un metro cúbico por hora y a una presión de cuatro - atmósferas. Esta instalación se compone de la siguiente forma:

460 Un filtro de cartuchos, que va equipado con ocho cartuchos poseyendo el mismo una superficie de filtración de aproximadamente - 1,3 m².-

Dos filtros de cationes que de forma alterna están conectados uno trás otro, conteniendo cada uno de ellos 160 litros de intercambiadores de cationes fuertemente ácidos, tipo LEWATIT S 100 (Fa--



465 bricante: Bayer AG. Leverkusen).-

Un filtro de aniones, conteniendo 100 litros de intercambiadores de aniones macroporosos leve-hasta medianamente básicos,- tipo LEWATIT MP 64.-

470 Dos filtros de aniones que de forma alterna están conectados uno tras otro, conteniendo cada uno de ellos 100 litros de intercambiadores de aniones macroporosos leve-hasta medianamente básicos, tipo LEWATIT MP 64:-

475 Todos los filtros de cationes y aniones son filtros de presión de acero, con gama con las mismas dimensiones de 400 mm, de diámetro con una altura de la envoltura cilíndrica de 2.00 mm. cada uno con su fondo superior e inferior así como con un fondo inferior de toberas de filtración fijado por soldadura y son cargados en sentido descendente de la corriente. La instalación está entubada de tal manera que cada unidad de filtros podrá ser desviada y conectada en cualquier lugar.-

480 Dispositivos correspondientes permiten la toma de probetas delante y detrás de cada filtro, como asimismo la medición de la cantidad de agua pasada por cada filtro.-

485 El agua tratada que sale de ésta instalación, pasa primero a un recipiente colector para agua depurada. Aquí se efectúa de una forma continua la edición de agua fresca no preparada, afin de compensar las pérdidas que el agua rociadora ha sufrido por la evaporación, así como para suplir el consumo propio en agua de la instalación de canje de iones. Desde este recipiente se bombea continuamente la mezcla de agua hacia la cámara rociadora de la instalación depuradora de aire de escape de la nave; en donde el agua es rociada para ser seguidamente conducida de nuevo al depósito de sedimentación.-

495 Para el caso de un ensuciamiento de los cartuchos de filtración del filtro correspondiente, el cual será indicado por una caída de presión, el filtro es limpiado por un fuerte enjuague de retorno a fin de ser conectado nuevamente cuando el filtrado sale claro. Esta operación de liberar los cartuchos de filtraje de la -



capa de lodo durará como máximo diez minutos, y exige solamente --
500 una corta interrupción del servicio de la instalación de ensayos --
que por lo demás trabaja durante largo tiempo de una forma practi-
camente continua.-

El filtro de cationes que se encuentra conectado cada vez
en primer lugar, se deja trabajar hasta que se produzca la ruptura
505 y la subida de los cationes metálicos (0,5 mgr./litro de Na⁺) o --
respectivamente de los complejos de iones de fluoruro de aluminio
(5,0 mgrs./litro), preferentemente en su filtrado para ser enjuaga-
do a continuación en retroceso y en la forma usual. En la corriente
en sentido descendente se regenera con 90 grs. de HCl al 100% según
510 los litros de intercambiadores de cationes, en una solución el 6%.
El modo de operación de los filtros de cationes, que normalmente --
se venía aplicando, o sea esperar hasta que el valor "menos-m" o --
bien el valor "menos-p", haya bajado no podrá ser practicado en el
presente caso de la composición de entrada al filtro de cationes.-

515 Al trabajar con el filtro de cationes hasta la ruptura --
de cationes metálicos (Na⁺) el eluato de la fase de filtraje 17 --
contiene una cantidad de fluoruros de 22 hasta 27 grs. de F⁻/l. de
intercambiadores de iones, la cual subirá a 33 hasta 36 grs. si la frac-
ción del eluato de la fase de filtración 17 fuertemente alcalina --
520 es empleada para una elución previa a la regeneración propiamente
dicho de la fase de filtraje 17. En el caso de éste modo de proce-
der que se dedica a estos cationes metálicos, la cantidad de fluo-
ruros es producida de forma variable dentro de los límites indica-
dos. Si, al contrario, se deja trabajar el filtro de cationes sola-
525 mente hasta la ruptura de los complejos de iones de fluoruro de --
aluminio, se presentará unos valores constantes para la cantidad --
de fluoruros dentro de los límites indicados. Para la instalación
de ensayo se obtuvieron en éste caso unas cantidades constantes de
fluoruros, de 26 a 27 y de 35 a 36 grs. de F⁻ por litro de inter-
530 cambiador. Las ventajas que se relacionan con las cantidades cons-
tantes de fluoruro como medida para una capacidad de carga constan-
te de los filtros de la fase de filtraje 17, se ha indicado de una



forma detallada.-

535 El ácido del regenerador saliente es neutralizado en depó-
sitos correspondientes mediante la lejía residual de regeneración -
procedente de las fases de aniones. Una re-utilización parcial de -
la fracción de ácido regenerador n-o consumido, no ha dado resultados
positivos. Sin embargo, la devolución de la fracción de agua de enjua-
gue saliente cuyo contenido de iones de sodio es igual o bien más -
540 reducido que el del agua de enjuague cargada, representa una consi-
derable reducción del consumo propio de agua para la instalación. -

El filtro de aniones de la primera fase de aniones se de-
ja trabajar tanto tiempo el agua desapretada del anterior filtro de
cationes reteniendo el que está en segundo lugar el escape dentro -
545 del filtrado del primero hasta que se produzca la subida analítica-
mente determinada de los iones de sulfato dentro de su filtrado, a
aproximadamente 50 mgrs por litro.-

Los iones de flúor así como las reducidas cantidades de -
iones de cloro y de nitrato ya se romperán muy pronto después de la
550 puesta en funcionamiento de éste filtro de aniones que acaba de ser
regenerado. La concentración de los mismos dentro del filtrado se --
mantiene casi constante para un tiempo relativamente largo, o sea --
igual a la de la entrada. Estos iones monovalentes pasan este lecho
de canje de aniones sin ser légados, mientras que los iones de este
555 tipo que fueron ligados al principio, son expulsados de éste inter--
cambiador a consecuencia del aumento de carga del mismo con iones -
de sulfato, para ser llevados a la siguiente fase de filtración de
aniones (fase de fluoruros). Este aumento de la carga se caracteri-
za al final y de una forma muy clara por una subida de la concentra-
560 ción de fluoruros hasta, por ejemplo, 115 mgrs, de F' por litro si,
como punto de comparación, la concentración de la entrada sería de
90 a 95 mgrs, F' por litro.-

Una vez efectuada la carga máxima con iones de sulfato y,
después de la primera ruptura, se podrá observar una subida relati-
565 vamente rápida dentro del filtrado, por lo que el filtro en el presen-
te caso la instalación completa ha de ser desconectado del servicio.



Los tiempos de servicio de éste filtro de aniones para la unión y la separación de sulfato ascienden en el caso de valores variables tanto del contenido de sulfato como del agua de pulverización objeto del tratamiento, a un promedio de aproximadamente cuatro semanas entre dos regeneraciones.-

Después del usual enjuague en retroceso del lecho de canje de aniones y tras la siguiente regeneración en 125 grs. de NaOH al 100% según la cantidad de litros de LEWATIT MP 64 en una solución al 4%, con una temperatura de 35°C., se podrá demostrar de forma analítica una carga de cada litro de intercambiadores con, por ejemplo 65,4 grs. de SO_4 , 6,6 grs. de F', 1,7 grs. de Cl', 0,6 gr. de Al^{+++} y 0,8 gr. de NO_3 .-

La primera fracción de eluato neutral que se produce por la regeneración de éste filtro de aniones, contiene un promedio de aproximadamente 20 hasta 25 grs. de SO_4 como sulfato sódico, y la misma podrá ser prevista para una re-utilización.-

La segunda fracción de eluato alcalino es empleada para la neutralización del ácido regenerador mientras que la siguiente tercera fracción de eluato que tanto sólo es levemente alcalina, es bombeada, conjuntamente con las primeras cantidades de agua de lavado de reacción alcalina, hacia ésta fase con objeto de diluir la base para la siguiente regeneración. La parte de agua de lavado con una conductibilidad que es menor de 300 uS/cm vuelve en el presente ejemplo al ciclo. Una vez terminada la regeneración, se procederá otra vez a la puesta en funcionamiento.-

De ambos filtros de aniones de la siguiente fase, llamada de fluoruros, los cuales están conectados de una forma alterna uno tras otro y se dejará trabajar el primero hasta que se produzca una completa carga con fluoruros la que se caracteriza durante un constante control analítico, por la igualdad de concentración en la entrada y en la salida, para eliminar el filtro del servicio al objeto de efectuar la reactivación y elución de los iones de flúor acumulados. Hasta entonces retiene el segundo filtro de aniones, que se encuentra conectada detrás del primero, ante todo el escape de los -



iones F así como de los demás referidos iones monovalentes, o sea -
 que el mismo ya asimila una carga previa. Su filtrado que es condu-
 cido a un depósito colector de agua natural, contiene durante éste
 tiempo, como asimismo durante el tiempo de la regeneración del has-
 ta ahora primer filtro, menos de 0,5 mgr. de F' por litro, acusando
 una conductibilidad remanente de por ejemplo, 2 hasta 50 uS/cm.

El hasta ahora primer filtro de aniones de la fase de --
 fluoruros es regenerado y eluido, por ejemplo, de la siguiente ma-
 nera:

Después de un enjuague de retroceso de aproximadamente 5
 hasta 10 minutos de duración, el correspondiente agua de enjuague
 es conducido al ciclo, de jándose salir el llamado agua de cámara
 de subida que también vuelve al ciclo. A continuación impulsa una
 bomba aproximadamente 200 litros de una segunda fracción de eluato
 de una fuerte reacción alcalina acumulada procedente de una ante--
 rior regeneración a través del lecho de intercambiadores. Esta frac-
 ción contiene, por ejemplo:

- 4275 grs. de NaOH libre
- 627 grs. de F'
- 81 grs. de Cl'
- 2 grs. de NO₃'
- 4 grs. de SO₄"
- 0 grs. de Al.

Con la misma carga específica de 5 m³/h.m³ y tal como an-
 tes se hacen pasar inmediatamente después 130 litros de hidróxido
 sódico al 4% (es decir, 5,36 krs de NaOH), el cual está calentado
 a 35°C, a través del lecho de intercambiadores. La materia de rege-
 neración necesaria asciende por tanto a 96,5 grs. de NaOH por li-
 tro de LEWATIT MP 64.-

Por un simple control de valor pH se podrá retener con -
 facilidad la primera fracción de eluato que se desenvuelve de for-
 ma neutral de formasesparada de la segunda fracción que es alcalina
 al objeto de conducirla hacia la recuperación de criolita. En este
 procedimiento asciende la concentración de flúor a 16,3 grs. de F'
 por litro del primer eluato neutral.-



Con motivo de las diferentes densidades, se separa otra vez la segunda fracción de eluato, que es fuertemente básica, de la tercera fracción de eluato, que es debilmente básica y que contiene solamente reducidas cantidades de hidróxido sódico y menos de 0,3 grs. de F¹ por litro, con el objeto de ser acumulada para la elución previa de la siguiente regeneración. La tercera fracción de eluato que es débilmente alcalina y que acusa una densidad de menos de 1,005 es utilizada por completo para la dilución de la base de regeneración, para la cual se precisa también una primera parte del agua de lavado que seguidamente se produce.-

De la cantidad restante del agua de lavado se bombea -- aquella parte que tenga una mayor conductibilidad de 300 uS/cm hacia el depósito de neutralización de ácidos, mientras que la parte que tenga una conductibilidad más reducida es bombeada hacia el ciclo.-

Los lodos que se producen dentro de éste depósito, los cuales son preferentemente de hidróxido, tienen de una forma concluyente y de acuerdo con una filtración efectuada, un contenido de agua de aproximadamente el 80%. La cantidad de lodo asciende a aproximadamente 25 - 30 kgs. de sustancia seca por un metro cúbico del eluato de la fase de filtración de carga de cationes.-

En el caso de cargar con iones de sulfato, al lecho de canje de la primera fase de canje de aniones experimenta un promedio de aumento del volumen del 42 hasta el 45%, en comparación -- con su volumen en estado regenerado y enjuagado.-

El aumento del volumen de los lechos de intercambiadores de la fase de fluoruros importa por su carga con iones de flúor -- aproximadamente el 35 al 40%, como promedio.-

Las pérdidas de agua de condensación del ciclo ascienden de acuerdo con las circunstancias del trabajo y según las condiciones climatológicas, al 11 hasta el 16%, el consumo propio de agua de la instalación objeto de la presente descripción, importa aproximadamente el 1,5% de la cantidad de ciclo, siempre que el filtro intercambiador de cationes 15 será impulsado hasta producirse



670 la ruptura de los complejos de iones de fluoruro de aluminio.

REIVINDICACIONES

1ª.- Procedimiento para la recuperación de fluor de una solución acuosa; en una instalación intercambiadora de iones, caracterizado porque la solución acuosa pasa al menos por una fase de filtraje e intercambiadores de cationes muy ácido, a continuación por una primera fase de filtraje e intercambiadora de aniones debilmente básica que produce una separación casi completa de los iones de sulfato, y seguidamente por una segunda fase de filtraje e intercambiadores de aniones debilmente básica que produce una separación delos iones de fluor, efectuándose la recuperación del fluoruro de un aluato que regenera esta segunda fase de filtraje intercambiadora de aniones.-

2ª.- Procedimiento; según reivindicación 1ª, caracterizado porque cada vez es cargado el primero o eventualmente el único intercambiador de cationes de la fase de filtraje de cationes y esto tanto tiempo hasta que la solución acuosa saliente tenga un contenido de cationes metálicos de 0,001 hasta 50,0 preferentemente de 0,05 hasta 1,0 mgrs/1.-

3ª.- Procedimiento; según reivindicación 1ª, caracterizado porque cada vez es cargado el primero o eventualmente el único intercambiador de cationes de la fase de filtraje de cationes hasta que se originen en la solución acuosa saliente complejos de iones de fluoruro de aluminio.-

4ª.- Procedimiento; según reivindicación 3ª, caracterizado porque la solución acuosa saliente tiene una concentración de aluminio de 1 hasta 10 mgrs/1. aproximadamente.-

5ª.- Procedimiento; según reivindicaciones anteriores; caracterizado porque cada vez es cargado el primero o eventualmente el único intercambiador de aniones de la primera fase de filtraje de aniones y esto tanto tiempo hasta que la solución acuosa saliente tenga un contenido de iones de sulfato de 2 hasta 50 mgrs/1.-

6ª.- Procedimiento; según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque cada vez es cargado el primero o eventualmente el único





705 intercambiador de aniones de la segunda fase de filtraje de aniones y esto tanto tiempo hasta que el contenido de iones de fluor de la solución acuosa saliente es practicamente igual a aquel de la solución acuosa entrante.-

710 7ª.- Procedimiento; según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en el transcurso de una regeneración de un filtro de aniones de la segunda fase de filtraje intercambiadora de aniones cargado cada vez con fluoruro se hace pasar primero una fracción de eluato alcalino que contiene fluoruro y procede de una regeneración anterior teniendo una densidad de mayor de 1,005 grs/l. y a continuación al propio regenerador.-

715 8ª.- "PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE FLUOR DE UNA SOLUCION ACUOSA."

Consta la presente memoria descriptiva de ventidos hojas numeradas y mecanografiadas por una sola cara a las que se les acompañan un plano para su mejor comprensión.

Madrid,

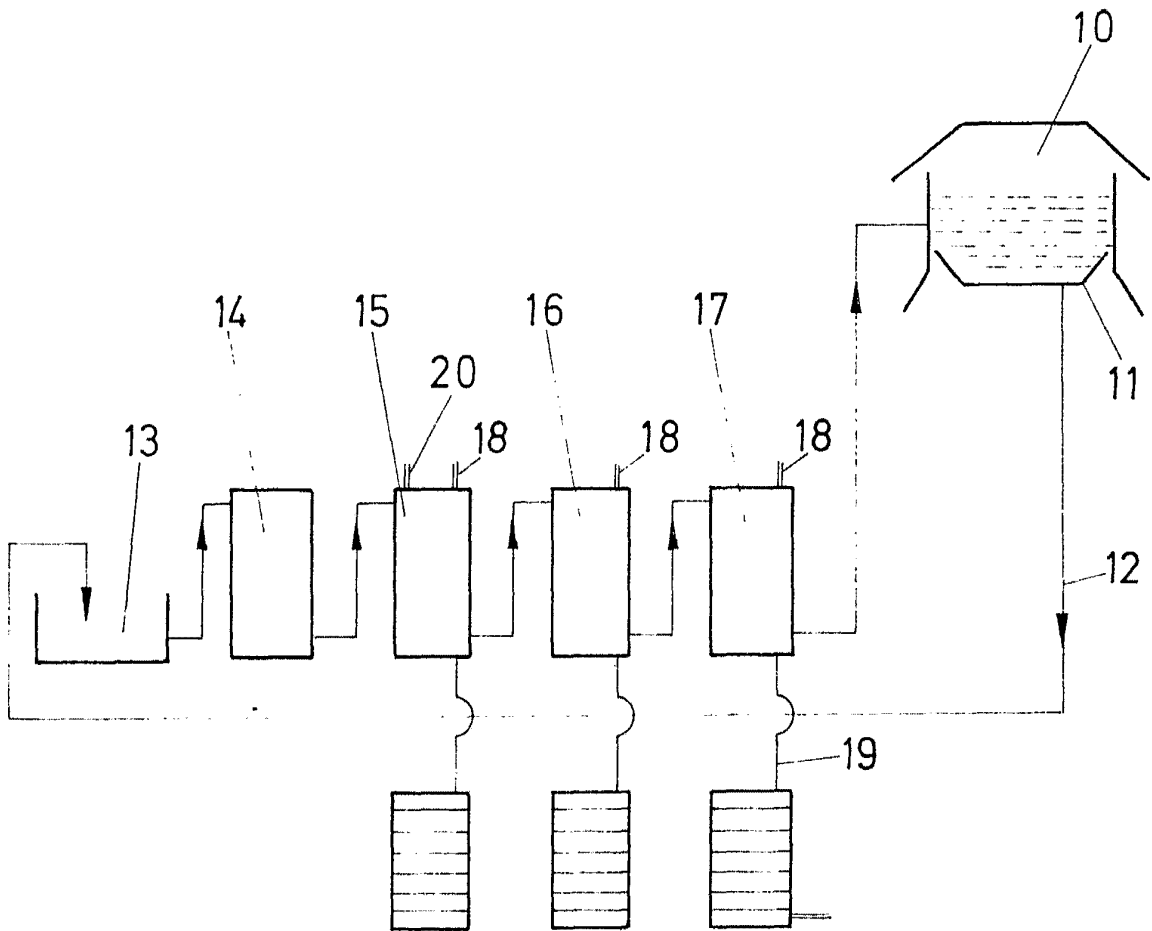
15 DIC 1975

M. V. DE LA TORRE
P. H.

Emilio Garza Arteaga



28 SEP 1973



28 SEP. 1973

RODOLFO DE LA TORRE
P. P.

[Handwritten Signature]
Enllo Garcia Arteaga

ESCALA : Variable