

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

(10) ES (11) (12) (22)	NUMERO 427357	(19) A1
	FECHA DE PRESENTACION 11-6-1974	

- 7 JUN. 1976

PATENTE DE INVENCION
CONCEDIDA

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO 25392 A/73			(32) FECHA 15-6-1973			(33) PAIS ITALIA		
(47) FECHA DE PUBLICIDAD			(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C02C 5/12			(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA		
(54) TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO PARA LA DEPURACION DE AGUAS RESIDUALES"								
(71) SOLICITANTE (ES) TECNECO S.p.A., sociedad anónima italiana.								
DOMICILIO DEL SOLICITANTE FANO (Pesaro), Italia.								
(72) INVENTOR (ES) Giorgio PASCARELLA y Francesco SALVEMINI								
(73) TITULAR (ES)								
(74) REPRESENTANTE Don JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET								

La presente invención se refiere a un procedimiento para la depuración de aguas residuales, particularmente de aguas residuales que contengan productos orgánicos e inorgánicos, ionizables y no ionizables, y resulta particularmente ventajosa cuando la recuperación y/o el reciclado de los residuos representa un factor de interés económico respecto al tratamiento de dichas aguas.

Es posible en efecto recuperar y reciclar, con ventajas económicas, buenos porcentajes de los ácidos y de las bases, normalmente de un solo uso, así como aguas de elevada pureza, y extraer productos orgánicos de elevado valor nutritivo.

Más particularmente, la presente invención se refiere a un procedimiento de depuración esencialmente basado en el empleo de la electrólisis mediante células dotadas de membranas selectivas de iones, aplicable a todos los residuos que contengan productos orgánicos e inorgánicos, ionizables y no ionizables, con excepción, sin embargo, de sustancias coloidales capaces de reaccionar con las membranas selectivas de iones.

Aunque el procedimiento según la presente invención es de aplicación absolutamente general, a continuación se hará referencia, para una mejor ilustración de la invención, a la depuración de las aguas procedentes de tratamientos de regeneración de las resinas utilizadas para la desmineralización y decoloración de jugos azucarados en la industria del azúcar.

Es evidente, sin embargo, que el ámbito de la presente invención no debe considerarse limitado a lo que se expondrá a continuación; resultará en efecto fácil, para cualquier experto en la materia, aplicar los principios de la invención a la depuración de aguas de diferente origen, aportando obvias modificaciones sin apartarse del espíritu de la misma.

Es conocido que el empleo de resinas en la industria del azúcar permite obtener productos de elevada pureza, y por tanto competitivos en el mercado, reduciendo al máximo las pérdidas de azúcar en forma de melazas, tal como se produciría sin el empleo de resinas intercambiadoras de iones para la obtención de azúcares de calidades análogas.

Las resinas empleadas pueden clasificarse en aniónicas y catiónicas (fuertes y débiles) según que su empleo consista en "enlazar" aniones o cationes de diversa "fuerza" iónica.

En la industria del azúcar, los usos de tales resinas pueden resumirse como sigue:

- 1) descalcificación de las aguas de proceso mediante resinas catiónicas regeneradas mediante cloruro sódico;
- 2) desmineralización, y ligera decoloración, de los jugos diluidos mediante resinas catiónicas regeneradas, en general, mediante hidróxido amónico o sódico;
- 3) desmineralización, y ligera decoloración, de los

jugos diluidos mediante resinas aniónicas regeneradas con ácido clorhídrico o, más frecuentemente, con ácido sulfúrico;

- 4) decoloración total de los jugos mediante resinas macroporosas capaces de fijar las sustancias orgánicas no ionizables contenidas en las aguas azucaradas, a las cuales imparten un color más o menos intenso. La regeneración se efectúa mediante cloruro sódico.

10 Las aguas procedentes de los tratamientos de regeneración de las resinas presentan un elevado contenido ya sea de sales, ácidos o bases, y una considerable cantidad de sustancias orgánicas tales como vitaminas del grupo B, proteínas simples (tales como lisina, arginina, tirosina), compuestos más complejos (tales como betaina, ácido glutámico, ácido aspártico) y una fracción de azúcares.

20 El volumen global de los residuos es muy elevado (en el caso de una industria mediana es de 2000 a 3000 m³/día para una media de aproximadamente 100 días de trabajo) y representa considerables problemas para su descarga, ya que su contenido orgánico, capaz de fermentar, y su contenido salino no permiten evidentemente su envío a recipientes abiertos.

25 Es también imposible enviar dichos residuos a colectores comunes, ante todo debido a su contenido contaminante, pero también debido a que en la mayoría de los casos la ubicación de una planta azucarera

suele estar bastante alejada de zonas de elevada densidad urbana o industrial.

Los métodos hasta ahora empleados para solventar el problema en cuestión no han dado resultados satisfactorios, ni el tratamiento biológico, tanto a causa
5 de los bajos rendimientos obtenidos como a causa de la complicación debida a la necesidad de poner en marcha la instalación con aguas sintéticas antes de iniciar el período de producción, ni el tratamiento químico
10 por cuanto la apariencia limpia de las aguas residuales debido al muy bajo contenido de coloides no permite el empleo de coagulantes para la floculación.

Se han propuesto además otros métodos, entre los cuales cabe citar 1) la formación de lagunas, lo cual
15 presenta inconvenientes debidos a la utilización antieconómica de una amplia superficie de terreno y al desarrollo de olores desagradables, 2) la ósmosis inversa que no permite una gran separación de los compuestos orgánicos de las sales en las aguas residuales contaminantes de reducido volumen que se obtiene al final, y, finalmente, 3) la electrodiálisis que presenta el inconveniente del elevado coste y de la dificultad de separar
20 los compuestos inorgánicos de los aminoácidos que migran hacia los electrodos a elevada velocidad.

25 El procedimiento de depuración según la presente invención permite obtener una purificación completa de las aguas residuales con costos relativamente modestos, si se tiene en cuenta también la posibilidad de reci-

clado o recuperación.

El tratamiento de las aguas procedentes de la regeneración de las resinas de una instalación azucarera, según el procedimiento de la presente invención, permite además obtener los siguientes resultados:

5

10

15

20

25

- a) contenido salino y orgánico tal de las aguas obtenidas que no sólo las haga aceptables para su descarga en aguas superficiales, sino también apropiadas para su reenvío al proceso, con las consiguientes ventajas respecto a la depauperación de las aguas subterráneas;
- b) recuperación, con elevada eficiencia, del cloruro sódico empleado, para reciclarlo a las etapas de regeneración (resinas descalcificadoras y decolorantes) con posibles ventajas económicas de transporte y almacenamiento;
- c) recuperación, con la concentración deseada, de los ácidos y de las bases empleados para la regeneración de las resinas aniónicas y catiónicas, respectivamente. También en este caso la ventaja puede ser considerable si se tienen en cuenta los elevados consumos de estos reactivos en la industria azucarera;
- d) recuperación prácticamente total de las sustancias orgánicas contenidas en estas aguas, las cuales, al estar constituidas por aminoácidos bases de purina y pirimidina, así como por vitaminas (aunque en pequeña cantidad) y elementos

oligodinámicos, pueden encontrar amplia aplicación como material integrable en piensos para la alimentación de ganado en criaderos zootécnicos;

- 5 e) recuperación, para su utilización más rentable, de las tierras ahora empleadas para formar lagunas y eliminación de los olores desarrollados y de eventuales infiltraciones en las aguas subterráneas;
- 10 f) utilización de un sistema que puede ponerse en marcha con el inicio de la campaña azucarera, sin necesidad de períodos de acondicionamiento, y fácilmente controlable durante el funcionamiento.

15 El procedimiento según la invención se ilustra en el esquema representado en la Fig. 1 del dibujo adjunto.

Dicho procedimiento comprende las siguientes fases:

- Las aguas procedentes de la regeneración de las resinas decolorantes, ricas en cloruro sódico y conteniendo sustancias orgánicas, son introducidas en una sección de ósmosis inversa constituida por dos etapas (1 y 2), de la primera de las cuales se obtiene, por 3, una solución concentrada de sustancias orgánicas con bajo contenido de NaCl y, por 4, una solución diluida de NaCl libre de sustancias orgánicas.
- 20
- 25

En la segunda etapa se efectúa la concentración del cloruro sódico hasta los niveles deseados, para

su reciclado por 5 a las resinas, y la separación de agua prácticamente desionizada (6). Por 7 se restablece la solución reciclada a las resinas.

- 5 - Las aguas procedentes de la regeneración de las resinas aniónicas (conteniendo hidróxido amónico y sustancias orgánicas) son alimentadas al compartimiento anódico de una célula electrolítica (8), provista de dos compartimientos y de una membrana selectiva de cationes, y son sometidas a
- 10 electrólisis a fin de obtener en el compartimiento catódico hidróxido amónico con la concentración requerida para su reciclado por 9 a la regeneración, e hidrógeno 10. Con 11 se indica el
- 15 restablecimiento de la cantidad de reciclado. Del compartimiento anódico sale, por 12, una solución orgánica diluida que es ulteriormente desmineralizada hasta el nivel deseado mediante acoplamiento, en función de la consiguiente variación progresiva del pH, de una célula dotada de membranas
- 20 selectivas de cationes a otra célula dotada de membranas selectivas de aniones.
- Para las aguas procedentes de la regeneración de las resinas catiónicas, el tratamiento es análogo, consistiendo la única diferencia en que dichas
- 25 aguas son alimentadas al compartimiento catódico de una célula electrolítica (13) dotada de dos compartimientos con membranas selectivas de aniones,

- 5 obteniéndose ácido sulfúrico con la concentración necesaria para el reciclado (14), oxígeno (15) y una solución diluida de las sustancias orgánicas (16). Con 22 se designa el restablecimiento de la cantidad de reciclado. El límite de desionización depende de la eventual sucesión de células dotadas de membranas selectivas de aniones y selectivas de cationes, análogamente a cuanto se ha previsto en el punto precedente.
- 10 - Las aguas "orgánicas", si no están completamente desmineralizadas, pasan a una etapa de netrualización y mezclado (17), desde la cual son enviadas a un tratamiento de ósmosis inversa (18).
- 15 De esta manera se obtienen aguas "orgánicas" concentradas que, mezcladas con las que proceden, por 19, de los procesos osmóticos de las aguas de las resinas decolorantes, son enviadas, por 20, a un evaporador (21) para la recuperación de la sustancia orgánica seca, aprovechándose, como combustible no contaminante, el hidrógeno producido en las células electrolíticas para las aguas aniónicas, eventualmente combinado con metano, alimentado a 21 por 23. Por 24 se descarga agua purificada; 25 es el escape del vapor y, por 26, se recuperan los productos orgánicos.
- 25 - Las aguas procedentes de la regeneración de las resinas descalcificadoras son enviadas a una etapa de tratamiento (27), donde se consigue la precipi-

tación del magnesio, en forma de hidróxido, mediante la adición de hidróxido sódico, y del calcio mediante la adición de dióxido de carbono, eventualmente recuperado de los hornos de cal ya presentes en la planta.

5

Sigue una etapa de neutralización (28) con ácido clorhídrico y, finalmente, un tratamiento de ósmosis inversa (29) para la concentración de la solución a los valores requeridos para el reciclado, por 30, a las resinas.

10

Con 31 se designa el restablecimiento de la cantidad de reciclado. Simultáneamente se obtiene agua de elevada pureza por 32.

15

Alternativamente, el efluente orgánico, conteniendo cloruro sódico, que sale de la primera etapa del tratamiento de ósmosis de las aguas procedentes de la regeneración de las resinas decolorantes, puede ser enviado a un horno de calcinación del cual se recupera el cloruro sódico que deba reciclarse.

20

La naturaleza de las membranas selectivas de iones no es importante para una comprensión exacta del procedimiento según la presente invención, ya que pueden ser seleccionadas por los técnicos de acuerdo con el problema que se desee resolver.

25

Debe además tenerse en cuenta el hecho de que las células selectivas de iones empleadas pueden ser también más de una, según resultará evidente tam-

bién del siguiente ejemplo, con el cual se pretende dar una mejor idea de las condiciones operativas del procedimiento según la invención, sin que ello deba considerarse en modo alguno como limitativo de la misma.

5

EJEMPLO

a) Aguas de regeneración procedentes del ciclo de las resinas decolorantes:

Se efectuó un tratamiento alimentando a una planta piloto de ósmosis inversa 1 m³ de aguas procedentes de la regeneración de las resinas decolorantes y conteniendo, según indicaron los análisis, 37 kg de NaCl y 9 kg de compuestos orgánicos totales.

10

De la primera etapa de una planta de etapas múltiples se obtuvo un efluente concentrado (volumen = 0,27 m³) conteniendo 24,1 kg de NaCl y 8,7 kg de sustancias orgánicas totales, y una corriente diluida (volumen = 0,73 m³) conteniendo 12,9 kg de NaCl y 0,32 kg de sustancias orgánicas.

15

La solución diluida se envió a una segunda etapa, de la cual se obtuvieron una solución concentrada (volumen = 0,36 m³), conteniendo todo el cloruro sódico y las sustancias orgánicas, y una solución diluida (volumen = 0,37 m³) de agua dulce.

20

La solución concentrada arriba mencionada fue enviada a un horno de calcinación y suministró cloruro sódico puro mediante combustión del residuo orgánico.

25

b) Aguas de la regeneración de resinas catiónicas:

Se efectuó un tratamiento alimentando 1 m^3 de la corriente procedente de la regeneración de las resinas catiónicas a una planta piloto de tres etapas constituidas por células electrolíticas, dos de las cuales, las dos primeras, estaban divididas en dos compartimientos por membranas aniónicas, en tanto que la tercera estaba dividida en dos compartimientos por una membrana catiónica.

La composición de la alimentación fue: 25 kg de H_2SO_4 libre, 6,3 kg de sustancias inorgánicas no azucaradas (bases libres), 16,9 kg de sustancias orgánicas no azucaradas.

De la primera etapa se obtuvieron 15 kg de H_2SO_4 puro, con una concentración, en agua, de aproximadamente 20 %, que pudieron reciclarse directamente a la regeneración de las resinas; de la segunda etapa se obtuvieron 10 kg de H_2SO_4 impuro por sustancias orgánicas, con una concentración también de aproximadamente 20 %; de la tercera etapa se recuperaron una solución alcalina de los cationes presentes en la solución de partida, en una cantidad de 6,3 kg, y una solución desionizada de sustancias orgánicas no azucaradas en una cantidad total de 16,9 kg.

Las tres etapas pudieron llevarse hasta el límite deseado de desionización, según las exigencias y

la economía deseadas.

c) Aguas de la regeneración de resinas aniónicas:

Se efectuó un tratamiento análogo al del punto precedente, alimentando 1 m³ de aguas procedentes de la regeneración de resinas aniónicas a una planta piloto de electrólisis de tres etapas, según se ha descrito más arriba, en la que en las primeras dos etapas estaban presentes membranas catiónicas y en la última etapa estaba presente una membrana aniónica. La composición del efluente fue la siguiente:

10,6 kg de amoníaco (en forma de NH₄OH 100 %);
4,1 kg de aniones; 10 kg de sustancias orgánicas no ionizables.

De la primera etapa se recuperó una solución de hidróxido amónico con la concentración requerida (7,1 kg); de la segunda etapa se recuperaron 3,5 kg de hidróxido amónico impuro por sustancias orgánicas ionizables; y, finalmente, de la tercera etapa se recuperó una solución de aniones (en general ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico) (4,1 kg) y una solución desionizada de sustancias orgánicas no azucaradas.

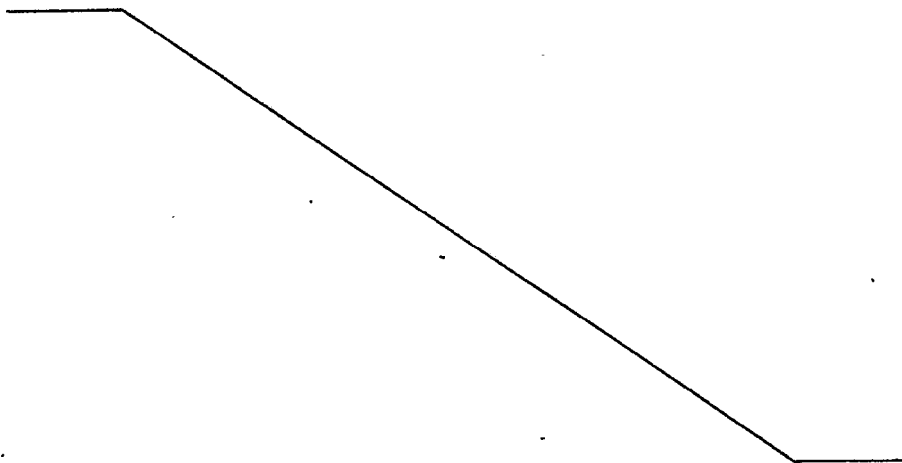
d) Mezcla de las aguas conteniendo compuestos orgánicos de la electrólisis de los puntos b) y c):
1 m³ de aguas, obtenido mezclando los efluentes que contienen compuestos orgánicos, procedentes de los dos tratamientos de electrólisis con membra-

- nas selectivas de iones, y conteniendo aproximadamente 14 kg de sustancias orgánicas no ionizables, se alimentó a una planta piloto de ósmosis inversa dotada de membranas apropiadas, obteniéndose
- 5 de una parte agua de elevada pureza ($0,9 \text{ m}^3$) y de la otra parte $0,1 \text{ m}^3$ conteniendo 14 kg de sustancias orgánicas, destinadas a ser enviadas a un tratamiento de evaporación para la recuperación de las mismas en forma de residuo seco.
- 10 En la práctica, por 1 m^3 de efluente enviado a los dos tratamientos electrolíticos, se obtuvieron en promedio 12 m^3 de hidrógeno que permitieron la evaporación de aproximadamente 50 kg de agua a 100°C .
- 15 e) Aguas de la regeneración de las resinas descalcificadoras:
- 1 m^3 de aguas procedentes de la regeneración de las resinas descalcificadoras contenía, en el análisis, 53,8 kg de NaCl, 9,42 kg de CaCl_2 y
- 20 2,2 kg de MgCl_2 .
- El tratamiento se efectuó regulando el pH con hidróxido sódico hasta conseguir la insolubilización de hidróxido de magnesio (8,9 kg de NaOH
- 25 adicionados) y adicionando CO_2 (~ 4 kg en forma de CO_2) hasta obtenerse la insolubilización de la cal presente en forma de CaCO_3 .
- Del tratamiento se obtuvieron, después de la filtración, aguas que, aparte del hidróxido de magne-

sio y del carbonato de calcio solubles, contenían los 53,8 kg de NaCl de partida más 13 kg de NaCl derivados de la neutralización del hidróxido sódico utilizado con HCl.

5 Esta solución pudo concentrarse por ósmosis, obteniéndose una solución de aproximadamente 120 - 130 kg/m³ que pudo ser reciclada a la regeneración de las resinas.

10 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de ponerlo en práctica, se hace constar que todo cuanto no altere, cambie o modifique su principio fundamental, puede quedar sometido a variaciones de detalle. También se hace constar que esta invención corresponde a la descrita en la Solicitud de Patente Nº 25392
15 A/73, depositada en Italia en 15 de Junio de 1973, cuya prioridad se reivindica de acuerdo con los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo esencial y por lo que se solicita Patente de Invención, por veinte años, lo que queda resumido en las siguientes reivindicaciones:



REIVINDICACIONES

1^a.- Procedimiento para la depuración de aguas residuales, particularmente de aguas residuales que contengan productos orgánicos e inorgánicos, ionizables y no ionizables, caracterizado porque las aguas que deban depurarse se alimentan a al menos una zona provista de al menos una célula electrolítica dotada de membranas selectivas de iones.

2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque se aplica a la depuración de las aguas procedentes de la regeneración de las resinas utilizadas para el tratamiento de jugos azucarados en la industria azucarera.

3^a.- Procedimiento según la reivindicación precedente, caracterizado porque comprende las siguientes fases:

- alimentar las aguas procedentes de la regeneración de las resinas decolorantes a una sección de ósmosis inversa constituida por dos etapas;
- alimentar las aguas procedentes de la regeneración de las resinas aniónicas a una zona anódica constituida por al menos una célula electrolítica dotada de membranas selectivas de cationes y selectivas de aniones;
- alimentar las aguas procedentes de la regeneración

de las resinas catiónicas a una zona catódica, constituida por al menos una célula electrolítica dotada de membranas selectivas de aniones y selectivas de cationes;

- 5 - alimentar las aguas que contengan compuestos orgánicos, denominadas aguas orgánicas, después de haber sido mezcladas entre sí, a un evaporador a fin de recuperar la sustancia orgánica seca;
- 10 - alimentar las aguas procedentes de la regeneración de resinas descalcificadoras a una zona de tratamiento con hidróxido sódico y dióxido de carbono, subsiguiente neutralización y ósmosis inversa final.

15 4^a.- Procedimiento según la reivindicación precedente, caracterizado porque las aguas orgánicas procedentes de la regeneración de resinas aniónicas y catiónicas son neutralizadas y alimentadas a un tratamiento de ósmosis inversa antes de ser alimentadas al evaporador.

20 5^a.- Procedimiento según la reivindicación 3^a, caracterizado porque el efluente orgánico que contiene cloruro sódico, procedente del tratamiento osmótico de las aguas de regeneración de las resinas decolorantes, se alimenta a un horno de calcinación.

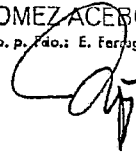
25 6^a.- PROCEDIMIENTO PARA LA DEPURACION DE AGUAS RESIDUALES,

tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memoria que consta de diecisiete hojas mecanografiadas por una sola cara y de una lámina de dibujos.

BARCELONA, 11 de Junio de 1974.

TECNECO S.p.A.
P.P.

J. GOMEZ ACERO Y MODEI
p. p. fdo.: E. Ferragüela Colón



ESQUEMA

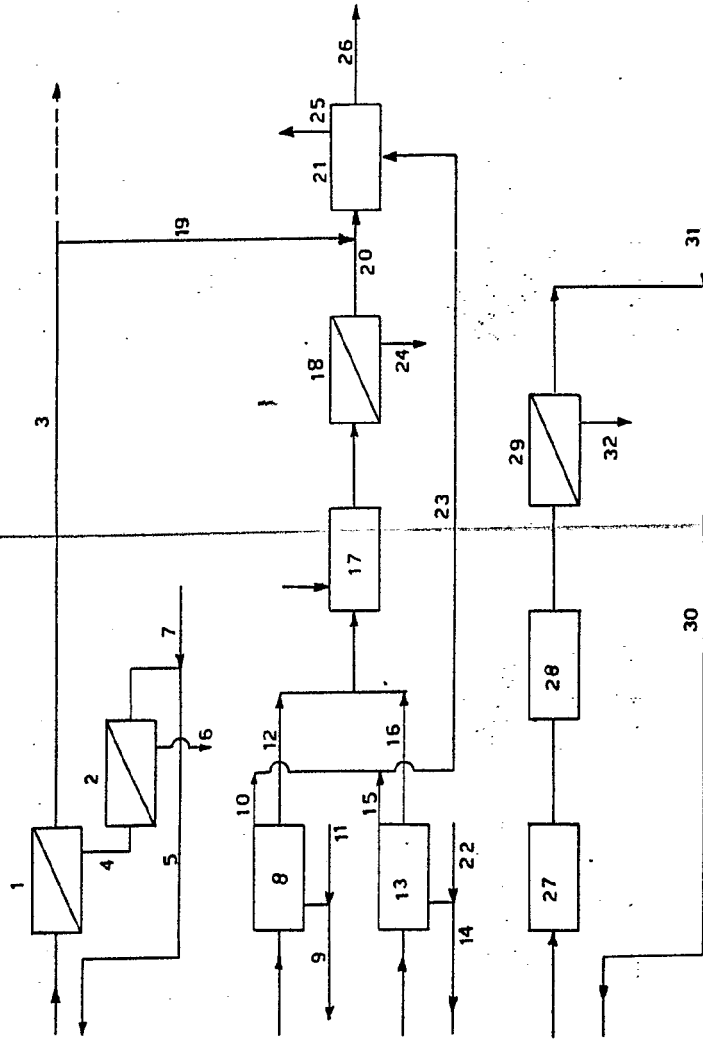


FIG. 1

BARCELONA, 11 de Junio de 1974
TECNECO S.p.A.
P.P. *[Signature]*

POOR QUALITY

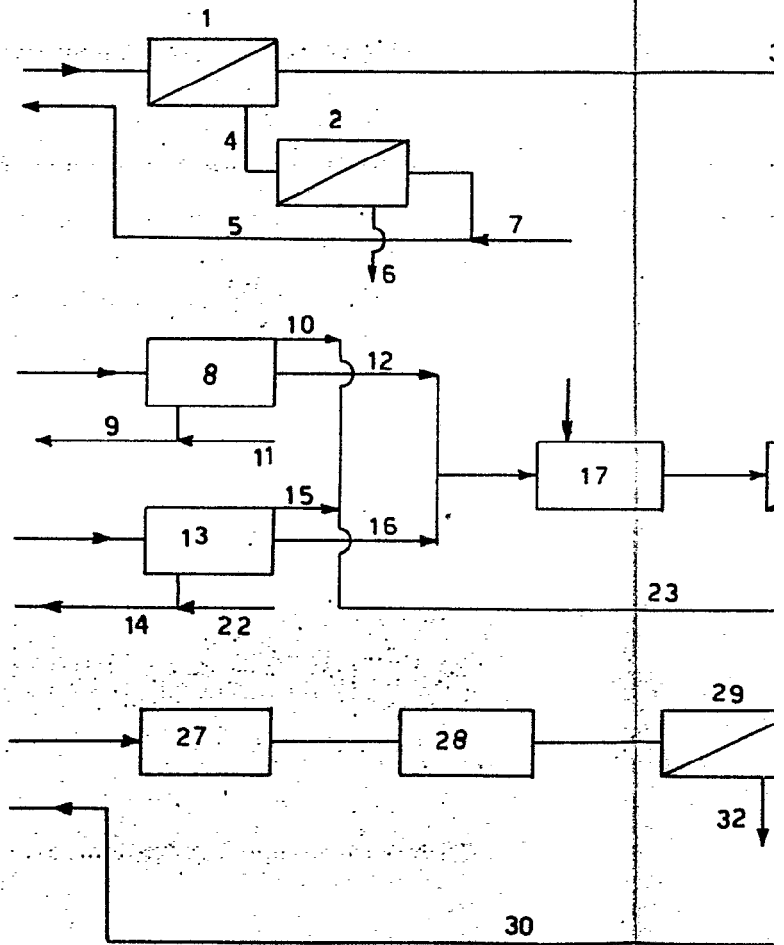


FIG. 1

ESQUEMA

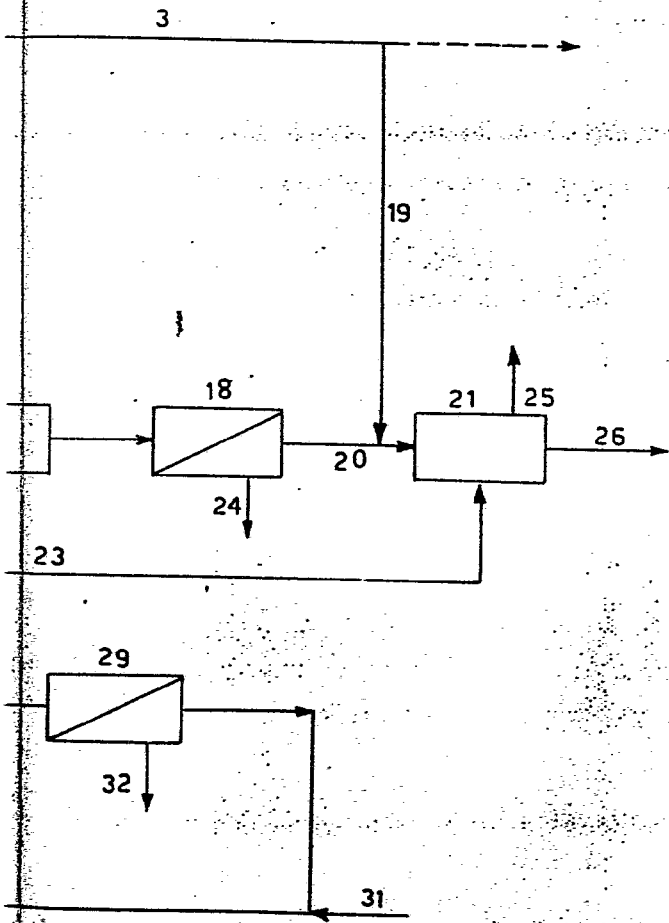


FIG. 1

BARCELONA, 11 de Junio de 1974
TECNECO S.p.A.
P.P.

J. GOMEZ ACERO Y MOJES
P.º 1.º 1.º 1.º 1.º 1.º