

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



19 ES	11 460658	10 A1
21	FECHA DE PRESENTACION	
22	12-7-77	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 26 33 772.4	28-7-76	Rep. Federal Alemana

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO2 C	

24 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA ELIMINACION DE AGUAS RESIDUALES PROCEDENTES DE FACTORIAS DE TEMPLE EN BAÑO DE SALES Y FACTORIAS DE GALVANIZACION".

71 SOLICITANTE (S)
DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHEIDEANSTALT VORMALS ROESSLER (PAT/El 61/44 DE)

NOMICLIO DEL SOLICITANTE
Weissfrauenstrasse 9, Frankfurt (Main), República Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES)
Dr. Helmut Kunst y Georg Wahl.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE	(P.- 66.147)
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ	

1 La invención se refiere a un procedimiento para
la eliminación de aguas residuales procedentes de instala-
ciones de temple en baño de sales y de factorías de galva-
nizado, mediante concentración por evaporación de las aguas
5 residuales y descontaminación completa de los concentrados
de evaporación.

Las aguas residuales que resultan en factorías de
temple y de galvanizado, tienen en muchos casos un conside-
rable contenido de sustancias contaminantes y perjudiciales.
10 Especial mención merecen los cianuros, los compuestos de
bario, los nitritos y los iones de metales pesados. Estas
sustancias han de hacerse no perjudiciales mediante costo-
sas y lentas medidas de descontaminación, antes del vertido
de las aguas residuales en la alcantarilla. Para ello, son
15 conocidos una serie de procedimientos, por ejemplo, la des-
contaminación de los cianuros con lejía de blanqueo con clo-
ro o con peróxido de hidrógeno, y la precipitación de com-
puestos de bario como sulfato. Estos procedimientos permiten
una correcta descontaminación de las aguas residuales, pero,
20 en general, conducen a una intensa salificación. Así, al
descontaminar 1 kg de cianuro con lejía de blanqueo con clo-
ro, se producen, en cada caso según la concentración, hasta
10 kg de sales ajenas al sistema. Incluso en el procedimien-
to con peróxido de hidrógeno, más favorable desde este pun-
to de vista, se forman todavía hasta 4 kg de sales ajenas.
25

Por ello, se ha tratado de reducir este elevado
contenido de sales ajenas, mediante medidas adecuadas. Así,
se procuró limitar lo más posible el consumo de agua, lo
que es posible, por ejemplo, mediante conexión en cascada
30 al enfriar piezas en factorías de temple, y con lo cual se
ha conseguido un cierto éxito. Estos procedimientos tienen,

1 sin embargo, la desventaja de que la cantidad de sales que
llegan a las aguas residuales permanece todavía alta, a pe-
sar de presentarse una cantidad de agua residual menor.
Además, se desarrollaron procedimientos para concentrar por
5 evaporación soluciones de sales, que sólo contienen una de-
terminada sal o una mezcla definida de sales (por ejemplo,
de nitrito-nitrato). De este modo, es posible, por una par-
te, reducir la cantidad de agua residual y, por otra parte,
la sal recuperada puede ser utilizada de nuevo y, con ello,
10 se mejora la rentabilidad del procedimiento. Estos procedi-
mientos sólo se podían utilizar, sin embargo, con las aguas
residuales que solamente contenían una clase de sal o una
mezcla definida de sales, pero no con mezclas complejas de
sales.

15 Ultimamente, se realizaron también en grado cre-
ciente intentos de concentrar por evaporación la totalidad
del agua residual y depositar la mezcla de sales remanente,
que contiene todas las sustancias contaminantes en una for-
ma inalterada, en vertederos adecuados (por ejemplo, verte-
20 deros subterráneos). En el caso de estos procedimientos,
hasta ahora se trabaja solamente con dispositivos en los
que las aguas residuales -eventualmente después de una con-
centración previa anterior- son rociadas por fuera sobre un
tambor calentado interiormente con vapor de agua. La peli-
25 cula de sales se separa por rascado de una manera continua.
Puesto que al haber presentes en el agua residual componen-
tes tóxicos también es tóxico el residuo, éste debe ser des-
truido por combustión o ser depositado en un vertedero de
residuos tóxicos. Por ello, la rentabilidad es escasa tam-
30 bién con este procedimiento.

1 Por esta razón, la misión de la presente invención
fue desarrollar un procedimiento rentable para eliminar la
totalidad del agua residual que contiene sustancias conta-
minantes, de una factoría de temple o de galvanizado. En
5 tal caso, no debe quedar ni formarse ningún componente tó-
xico en forma gaseosa, líquida y/o sólida, y no debe resul-
tar en lo posible, ninguna clase de aguas residuales a eva-
cuar.

La misión se resuelve, de acuerdo con la inven-
10 ción, llevando la totalidad de la cantidad de agua residual
que resulta en una factoría de temple o de galvanizado, pri-
meramente, mediante concentración por evaporación, hasta
una concentración de 300 a 500 g de contenido de sales por
litro, y vertiendo esta solución concentrada en un baño lí-
15 quido de sales.

El procedimiento de acuerdo con la invención se
ilustra con más detalle en lo que sigue, con ayuda de una
forma ilustrativa de realización de un dispositivo evapora-
dor, mostrada esquemáticamente en la figura. El aparato eva-
20 porador está compuesto por elementos individuales en sí co-
nocidos y está proyectado para un funcionamiento que ahorre
la mayor cantidad de energía posible. El agua residual se
introduce en el aparato evaporador a través de una válvula
(1), después de pasar por un separador de aceite, con la
25 concentración usual de 0,5 a 10 g de sales por litro, a una
temperatura de aproximadamente 20°C, se calienta previamen-
te en un cambiador de calor (2) mediante el condensado ca-
liente a aproximadamente 60 - 70°C, y entra, a través de
la válvula (3) en el evaporador (11). En este recipiente
30 reina una depresión (presión total aproximadamente 0,5 ba-

1 res), que es producida mediante la bomba (4). Mediante una
camisa envolvente con vapor de agua (5), que se calienta a
aproximadamente 80°C mediante un generador de vapor de agua
auxiliar, se mantiene a este valor la temperatura. Mediante
5 un dispositivo de circulación (6) y un cilindro conductor
(7), se procura una circulación. Con la mencionada relación
de temperatura y presión, el agua se evapora continuamente
en el evaporador (11). El vapor de agua entra, a través de
un separador de vapores (10) y del evaporador (11), en for-
10 ma de condensado, en el recipiente colector (8), en el cual
aquél calienta previamente el agua residual mediante el can-
biador de calor (2). El agua condensada puede retirarse con-
tinuamente del recipiente colector (8), y puede ser utili-
zada de nuevo como agua de consumo. El agua residual concen-
15 trada, con un contenido de sales de 300 a 500 g por litro,
se retira, de manera discontinua, a través de la llave (9),
del evaporador (11), se introduce en un recipiente interme-
dio (12) y, desde éste, se añade de manera continua a un
baño de sales (13). Este baño de sales tiene la misión de
20 destruir los componentes tóxicos del concentrado de aguas
residuales o de transformarlos en componentes no tóxicos.

Para este fin, es especialmente adecuado un baño
de sales, que está constituido a base de hidróxido sódico
y/o potásico, nitrato sódico y sulfato sódico y/o potásico,
25 y que trabaja a 300-500°C. El cianuro y el cianato se oxi-
dan cuantitativamente para formar carbonato al ser incorpo-
rados en el baño de sales. Los metales pesados son precipi-
tados en forma de óxidos o hidróxidos y se sedimentan en
forma de lodos, y el bario se separa igualmente en forma de
30 sulfato en el lodo. El lodo de tal baño, el cual puede ser

1 retirado sin trabajo mediante dispositivos adecuados, con-
 siste, por lo tanto, en sulfato bórico, hidróxidos u óxidos
 metálicos, carbonato y una pequeña porción de nitrito, ade-
 más de los componentes originales del baño. Tales mezclas
 5 de sales pueden ser evacuadas sin ninguna medida adicional
 de precaución, en vertederos de residuos especiales, prote-
 gidos contra las aguas subterráneas.

En consideración a la temperatura de funcionamien-
 to necesaria, de 300 a 500°C, es conveniente cubrir el ba-
 10 ño de sales, puesto que tiende a salpicar al introducirse
 en él la solución acuosa de sales.

El procedimiento de acuerdo con la invención se-
 rá ilustrado con más detalle con ayuda de los siguientes
 ejemplos:

15

Ejemplo 1.

10 m³ de agua residual de una factoría de tem-
 ple, con la siguiente composición (en mg/litro):

20

CN ⁻	199	Cl ⁻	1554
CNO ⁻	131	CO ₃ ²⁻	756
NO ₂ ⁻	638	Na ⁺	2273
NO ₃ ⁻	833	Ba ²⁺	563
			<hr/> 6947
			= 6, 947 g/l

25

30

se concentraron por evaporación en el evaporador represen-
 tado en la figura, hasta un volumen de 150 litros (concen-
 tración salina = 463 g/litro). Este concentrado se introdu-

1 jo continuamente en un baño de sales con la siguiente com-
posición:

	KOH	47 % en peso
5	NaOH	34 % en peso
	NaNO ₃	8 % en peso
	Na ₂ SO ₄	11 % en peso

10 que era hecho funcionar a 350°C, en un horno de cuba de ba-
ño de sales con las dimensiones de 800 mm de longitud, 600
mm de anchura y 600 mm de profundidad, con un contenido de
sales de 560 litros. El horno de cuba estaba equipado con
un dispositivo de circulación y con una cámara lateral de
eliminación de lodos, así como con una tapa de cubierta.

15 La adición del concentrado de agua residual tuvo lugar en
el espacio de 10 horas (15 litros/hora). Treinta minutos
después de finalizada la adición del concentrado de agua
residual, no se podía detectar en el baño la presencia de
cianuro, ni de cianato ni de compuestos de bario. El lodo
20 retirado del baño consistía en sulfato de bario y en carbo-
natos, hidróxidos, nitratos, nitritos y sulfatos de sodio
y potasio. La cantidad de agua residual destruida de este
modo, con recuperación de agua de consumo, corresponde a
las necesidades diarias de una factoría de temple de un ta-
25 maño de mediano a grande.

Ejemplo 2.

30 En 8 m³ de agua residual de una factoría de gal-
vanizado, en el que se procuraba un ahorro de agua lo mayor

1 posible mediante el empleo de circuito cerrado de agua, con la siguiente composición (en mg/litro):

5	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	148	$\text{Cr}(\text{VI})$	138
	$\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$	45	CN^- (libre)	845
	$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$	32	Cl^-	2360
	$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$	156	OH^-	2420
10	$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$	232	SO_4^{2-}	632
			Na^+	5630
				<hr/>
				12638 mg/l
				= 12,538 g/l

15 así como compuestos químicos orgánicos (formadores de complejos), se redujo primeramente, de la manera usual, el contenido de cromo hexavalente. Después, el agua residual se concentró por evaporación de la manera descrita, hasta
20 un volumen de 240 litros (concentración salina = 421 g/litro). El concentrado se añadió al baño de sales descrito en el Ejemplo 1, el cual era hecho funcionar, en este caso, a una temperatura de 380°C. La duración de la adición ascendió a 14 horas (aproximadamente 17 litros/hora).

25 Una hora después de finalizada la adición, no se podían detectar, en el baño de sales, cianuros, ni libres ni complejos, ni iones de metales pesados, ni compuestos orgánicos. El lodo retirado del baño contenía los metales pesados en forma de hidróxidos u óxidos.

30 El procedimiento de acuerdo con la invención tie-

1 ne la ventaja esencial de que no es necesario evacuar al
alcantarillado ninguna clase de aguas residuales, trabajan-
do este procedimiento de una manera mucho más rentable que
los procedimientos hasta ahora conocidos. Además, al concen-
5 trar por evaporación se recupera agua de consumo, la cual
puede ser utilizada de nuevo.

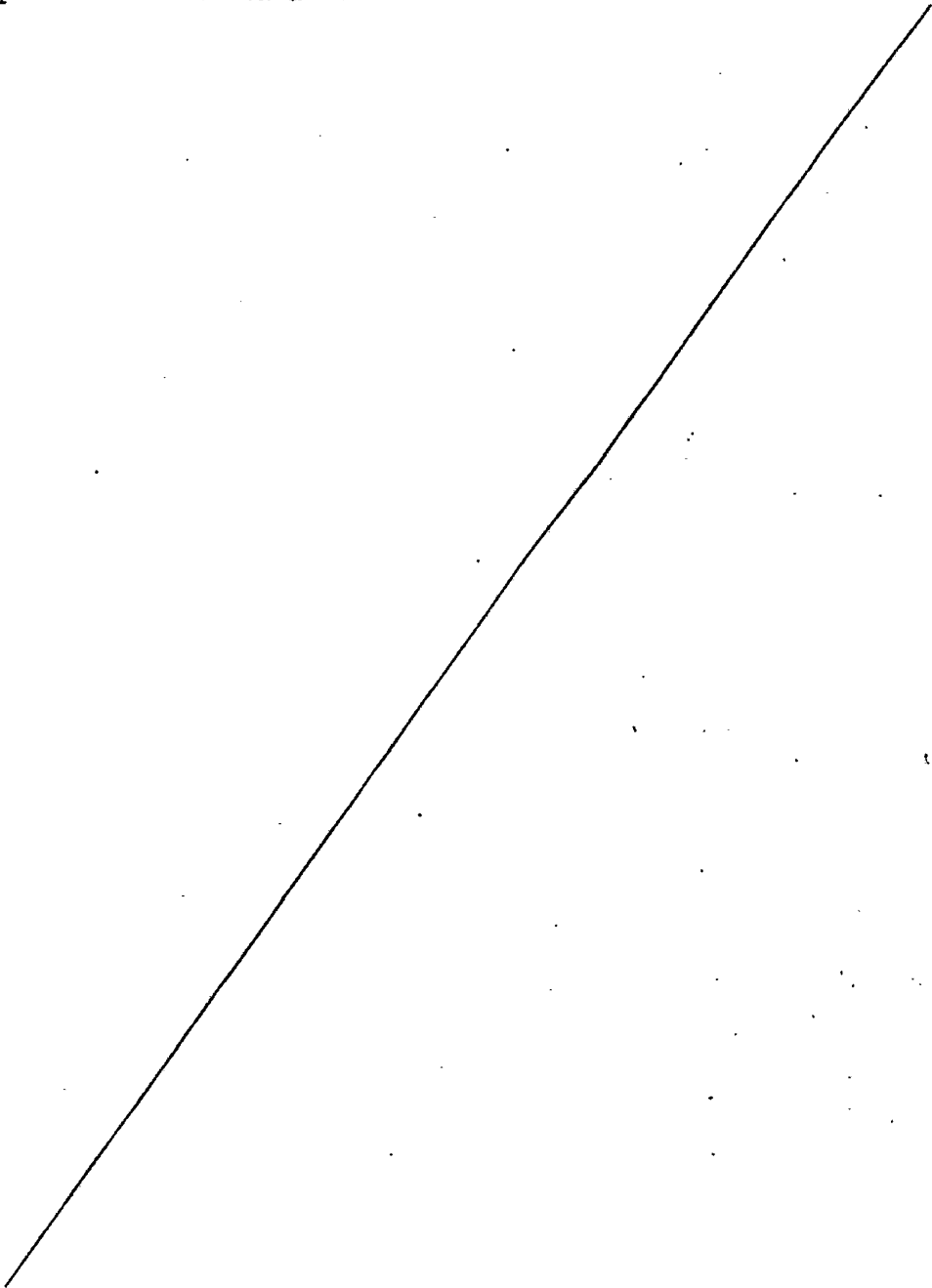
10

15

20

25

30



REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención, en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Procedimiento para la eliminación de aguas residuales procedentes de factorías de temple en baño de sales y factorías de galvanización, mediante concentración por evaporación del agua residual que contiene sustancias contaminantes y perjudiciales, y total descontaminación de los concentrados de evaporación, caracterizado porque las aguas residuales se llevan primeramente a una concentración de 300-500 g/litro de contenido de sales y esta solución concentrada se añade a un baño líquido de sales.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se utiliza un baño de sales a base de hidróxido, nitrato y sulfato.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque se utiliza un baño de sales con la composición de 60 a 90% en peso de hidróxidos de metales alcalinos, de 5 a 20% en peso de nitratos de metales alcalinos, así como de 5 a 20% en peso de sulfatos de metales alcalinos.

4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque el baño de sales es hecho funcionar en el margen de temperaturas de 300 a 600°C.

5ª.- "PROCEDIMIENTO PARA LA ELIMINACION DE AGUAS RESIDUALES PROCEDENTES DE FACTORIAS DE TEMPLE EN BAÑO DE SALES Y FACTORIAS DE GALVANIZACION".

30
mCe

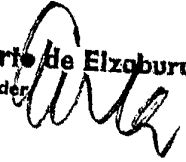
1 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

5 Esta Memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 12.JUL.1977

P.A.

Alberto de Elzoburu
Por Poder



10

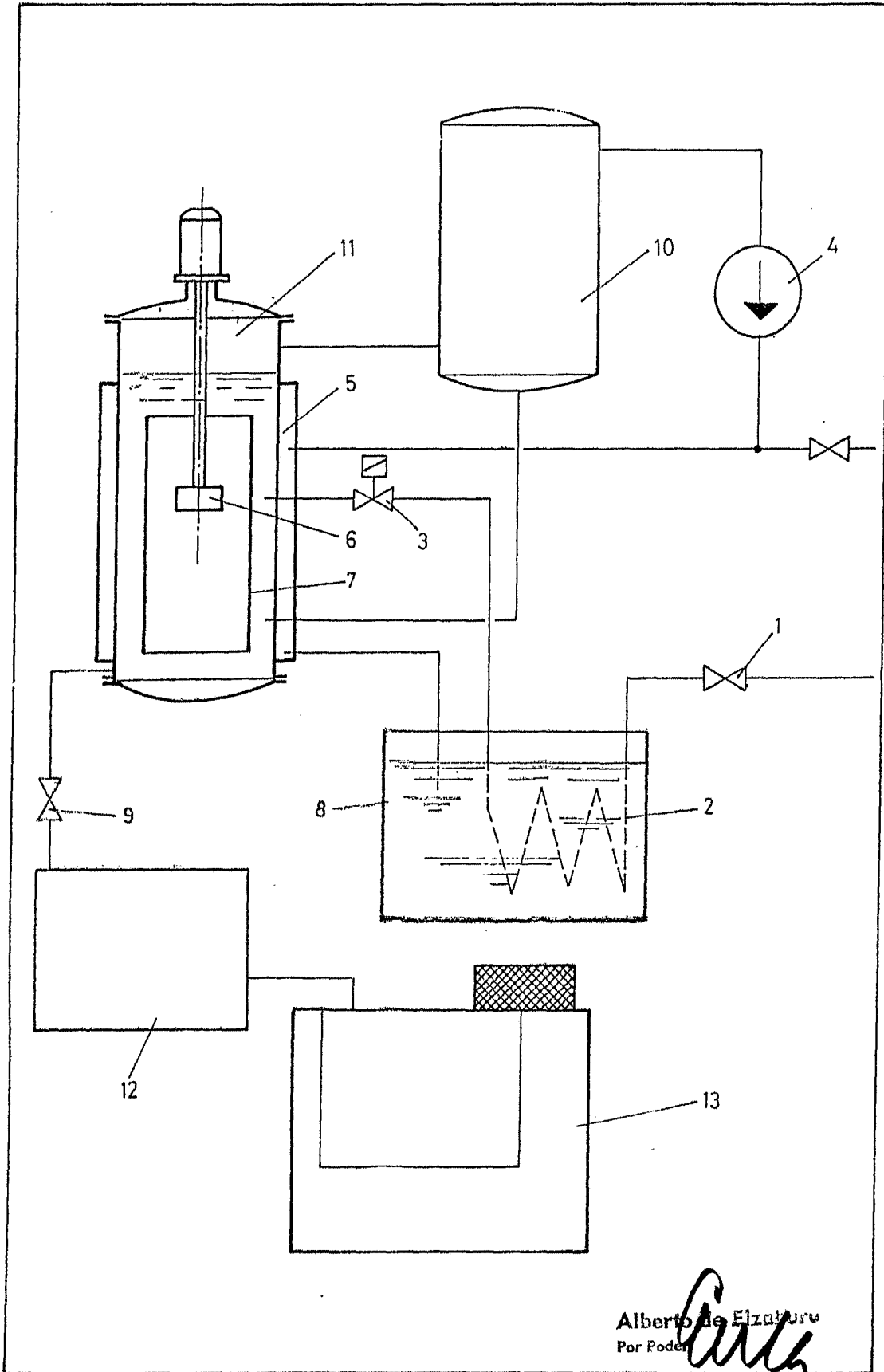
15

20

25

30
LBG





Alberto de Elzature
Por Poder *Alta*