

DE LA PROPIEDAD

REGISTRO



ESPAÑA

INDUSTRIAL

DATOS DE PRIORIDAD			A1	12 PATENTE DE INVENCION
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS		
731.281	7-5-85	US		
				21 NUMERO DE SOLICITUD
				549.131
				22 FECHA DE PRESENTACION
				21-11-85

71 SOLICITANTE(S): PROGRESS EQUITIES INCORPORATED			NACIONALIDAD Norteamericana	
DOMICILIO 270 First Avenue South, St. Petersburg, Florida, 33733, EE.UU.				
72 INVENTOR(ES) W. Wes Berry y William R. Erickson				
73 TITULAR(ES)				
11 N.º DE PUBLICACION 8702865	45 FECHA DE PUBLICACION	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA	GRAFICO (SOLO PARA INTERPRETAR RESUMEN)	
59 Int. Cl. 4 CORF 1/42, 1/66				
64 TITULO "UN PROCEDIMIENTO PARA LA ELIMINACION CONTINUA DE AMONIACO DE AGUAS RESIDUALES"				

57 RESUMEN (APORTACION VOLUNTARIA, SIN VALOR JURIDICO)

Se describe un procedimiento para la eliminación continua de amoniaco de agua residual, que convierte el amoniaco por lo demás indeseable, en un producto final comercialmente útil tal como fosfato amónico. El procedimiento se realiza en un Dispositivo de Separación Avanzada (ASD) que comprende una pluralidad de cámaras que se mueven alrededor de un recorrido circular en comunicación periódica de fluido con una pluralidad de aberturas de alimentación y descarga fijas. Se llenan las cámaras con un adsorbente zeolítico que adsorbe eficazmente los iones amonio contenidos en el agua residual con bajos niveles de pH, pero que, cuando se pone en contacto con una solución de regeneración alcalina, libera el amonio adsorbido previamente en forma de amoniaco gaseoso, para el que no tiene afinidad la zeolita. En virtud del diseño del ASD, es posible añadir materiales ácidos al agua residual de una manera intra-fases, es decir, durante la etapa de adsorción, para optimizar la eficacia del procedimiento. De modo similar, la adición intra-fases de materiales alcalinos durante la etapa de regeneración da como resultado una eficacia del procedimiento acrecentada. El procedimiento puede poner en práctica con aguas residuales industriales y municipales.

FUNDAMENTO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un procedimiento para la eliminación de amoníaco de agua residual, y
5 más particularmente a un procedimiento en el que los iones amonio se adsorben en zeolita y se recuperan subsiguientemente como amoníaco gaseoso.

La presencia de amoníaco en el agua residual es indeseable porque el nitrógeno contenido en ella actúa como fertilizante para la vida de las plantas acuáticas, produciendo por ello el fenómeno conocido comunmente como
10 "florecimiento de algas". Hasta ahora, se han propuesto métodos para eliminar amoníaco del agua residual. Uno de tales métodos incluye tratar con cal una capa de agua, lo
15 que convierte los iones amonio en amoníaco gaseoso que se libera después, mediante extracción con aire, a la atmósfera. En lugar de eliminar los efectos ambientales adversos del amoníaco, el tratamiento con cal sólo transfiere el problema del agua a la atmósfera. Adicionalmente, puesto
20 que pueden producirse productos útiles a partir de amoníaco como reactivo de partida, la liberación de amoníaco a la atmósfera representa una pérdida económica significativa.

En la Patente de los EE.UU. Nº 4.011.156, se describe un método para eliminar nitrógeno unido orgánico e
25 inorgánico de agua residual doméstica e industrial. El procedimiento se efectúa generalmente haciendo pasar el agua residual, una sustancia alcalina y oxígeno a través de un reactor de lecho fijo que contiene un catalizador, por lo
30 que el amoníaco se convierte en nitrógeno gaseoso inocuo.

Se añade la sustancia alcalina porque tiene lugar una disminución pronunciada del pH a medida que el NH_4^+ se oxida a N_2 , y porque se observó que tal disminución del pH afecta adversamente a la eficacia de la reacción y al catalizador.

Aunque la conversión de amoníaco de agua residual a nitrógeno gaseoso es muy deseable desde un punto de vista ambiental, no es muy económica porque se convierte un material potencialmente valioso en una forma inútil, y se expulsa a la atmósfera. Adicionalmente, el propio procedimiento es incómodo, requiriendo que una persona práctica evalúe los valores del pH de la mezcla de reacción a lo largo de diferentes puntos del lecho fijo.

En la Patente de los EE.UU. Nº 3.984.313, se purifica agua cloacal que contiene amoníaco así como fosfatos usando una resina de intercambio iónico cargada con hidróxido férrico. Aunque el procedimiento propuesto es deseable económicamente porque se produce hidróxido amónico, que es un producto final comercialmente útil, a partir del amoníaco contaminante, el propio procedimiento adolece de la desventaja de no ser continuo, porque la alimentación de agua residual debe interrumpirse temporalmente y sustituirse la resina gastada por resina nueva.

Se ha observado que las zeolitas tienen una alta afinidad por los iones amonio, y serían por tanto muy eficaces como adsorbentes para eliminar los iones de soluciones de agua residual. Puesto que las zeolitas no tienen afinidad por el amoníaco gaseoso, podrían desorberse los iones amonio adsorbidos inicialmente en la zeolita aumentando simplemente el pH lo suficiente para convertir los iones amo-

5 nio unidos en amoníaco gaseoso sin unir. Tal procedimiento se mostraría altamente deseable desde un punto de vista económico y ambiental, porque se eliminaría la mayor parte de los iones amonio del agua residual, y porque el amoníaco liberado a continuación es no sólo un material comercialmente valioso tal cual, sino que también puede convertirse de manera relativamente fácil en una base de otros materiales comercialmente valiosos tales como fosfato amónico.

10 A pesar de su alta afinidad por los iones amonio, así como las ventajas ambientales y económicas comentadas antes, las zeolitas no se han mostrado totalmente eficaces cuando se utilizan conjuntamente con técnicas de purificación convencionales tales como lechos fijos o pulsatorios.

15 Una razón de esta falta de eficacia es la baja capacidad de carga de las zeolitas, es decir, la cantidad de iones amonio que pueden adsorber por unidad de zeolita. Así, para usar eficazmente zeolitas como adsorbentes conjuntamente con procedimientos de eliminación de amoníaco, se requiere

20 una cantidad desmesurada de zeolita, produciendo de este modo costes acrecentados en términos de materiales, equipo, gastos de energía y tiempo de inactividad. Tales inconvenientes serían adicionales a los ya descritos antes con respecto a los procedimientos de lecho fijo de la técnica

25 anterior que utilizan otros adsorbentes o resinas de intercambio iónico. Tales inconvenientes incluyen dificultades para efectuar la reacción continuamente y dificultades para mantener el pH óptimo a medida que el material reacciona o se adsorbe.

A la vista de las anteriores limitaciones e insuficiencias de los procedimientos de la técnica anterior, así como otras desventajas no mencionadas antes específicamente, será evidente que hay necesidad en la técnica de un procedimiento para eliminar amoníaco de agua residual que pueda efectuarse con eficacia óptima y que no sólo elimine iones amonio del agua residual sino que posibilite también usar seguidamente el amoníaco separado como producto final comercial. Por tanto, es un objetivo principal de esta invención 5 satisfacer esta necesidad proporcionando un procedimiento en el que el amonio contenido en el agua residual se elimina continua y eficazmente de ella y se recupera seguidamente usando un adsorbente zeolítico conjuntamente con un dispositivo de separación avanzada (ASD).

Más particularmente, un objeto de esta invención es proporcionar un procedimiento para eliminar amoníaco de agua residual que consigue una utilización óptima del adsorbente zeolítico.

Un objeto adicional de esta invención es proporcionar un procedimiento para separar amoníaco de agua residual que produce subproductos no dañinos.

Otro objeto aún de esta invención es proporcionar un procedimiento para eliminar amoníaco de agua residual, en el que el agua residual tratada en una primera fase con zeolita y que tiene niveles reducidos de amonio contenido puede hacerse circular a contracorriente y combinarse con agua residual de nueva aportación alimentada a una segunda fase con zeolita, de manera que se maximice la eficacia del procedimiento.

Otro objeto todavía de esta invención es propor-

cionar un procedimiento para eliminar amoníaco de agua residual, en el que puede controlarse el pH del fluido a tratar de una manera intra-fases, tal como durante la fase de adsorción.

5 Otro objeto de esta invención es proporcionar un procedimiento para eliminar amoníaco de agua residual que es compatible con la tecnología de tratamiento de aguas residuales existente.

10 Brevemente, estos y otros objetos de la invención se logran proporcionando una pluralidad de cámaras llenas de zeolita que se mueven alrededor de un trayecto circular bajo cuatro aberturas de alimentación de fluido estacionarias, suministrando la primera abertura agua residual que contiene iones amonio, suministrando la segunda abertura 15 ra opcional agua de lavado que separa toda agua residual retenida tras empobrecer la zeolita, suministrando la tercera abertura un fluido de regeneración alcalino que convierte el amonio adsorbido en amoníaco desorbido y la cuarta 20 abertura opcional que suministra agua de lavado que limpia la zeolita para repetir el ciclo. La totalidad de las cuatro aberturas funciona en continuo para suministrar materiales de alimentación a la cámara particular en comunicación de fluido con cada abertura en cualquier momento dado. Se proporcionan también cuatro aberturas de descarga 25 estacionarias correspondientes a las aberturas de alimentación estacionarias. Debe señalarse que, dependiendo de la naturaleza de la corriente de agua residual a tratar, puede eliminarse una, o posiblemente ambas corrientes de agua de lavado.

30

DESCRIPCION BREVE DE LOS DIBUJOS

Se ilustra y describe una realización preferida de la invención con referencia a los dibujos que se acompañan, en los que:

La Figura 1 es un diagrama de procesos que ilustra el concepto general de eliminación de amoníaco;

La Figura 2 es un diagrama de procesos que ilustra el concepto general de eliminación de amoníaco aplicado a agua residual química compleja fosfórica;

La Figura 3 es una vista en perspectiva de un ejemplo de Dispositivo de Separación Avanzada;

Las Figuras 4 y 5 son diagramas de procesos que ilustran procedimientos específicos de eliminación de amoníaco que utilizan el Dispositivo de Separación Avanzada.

DESCRIPCION DETALLADA DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

El procedimiento de la presente invención se realiza en el Dispositivo de Separación Avanzada (ASD) que permite una puesta en contacto continua de una corriente de fluido y sorbente, que, incorporado al procedimiento total, posibilita una eliminación eficaz de amoníaco del agua residual. El ASD se describe con detalle en la solicitud de los Estados Unidos Nº de Serie 713.493, presentada el 19 de Marzo de 1985, cuya descripción se incorpora aquí como referencia.

Antes de describir la aplicación del dispositivo ASD a este procedimiento, el concepto global del procedimiento para eliminar amoníaco de agua residual mediante zeolitas, utilizando el ASD, se indica en los diagramas de bloques, Figs. 1 y 2.

Puesto que el agua residual que contiene amoníaco tratada según la presente invención puede variar en pH con-

siderablemente, se trata primero con una sal alcalina, por ejemplo, cal, o un ácido, para ajustar el pH entre aproximadamente 4 y 6, porque es un intervalo ideal de funcionamiento para el adsorbente zeolítico.

5 El agua residual tratada se dirige después al ASD en donde se adsorben los iones amonio en la zeolita. La zeolita adsorbida se trata luego con una solución de regeneración alcalina alimentada al ASD, que convierte los iones amonio adsorbidos en amoníaco sin adsorber que se lle-
10 va después fuera del ASD junto con el material alcalino (solución de regeneración cargada). Esta solución se trata seguidamente en una torre de extracción con aire que actúa desplazando el amoníaco gaseoso del material alcalino. El material alcalino puede reforzarse luego con cal u otro ál-
15 cali o sal alcalina, y circularse de vuelta al ASD. El amoníaco puede hacerse reaccionar con cualquier medio de depuración adecuado, por ejemplo, ácido fosfórico, para producir fosfato amónico, que es un producto final útil comercialmente. El agua residual empobrecida en amonio puede so-
20 meterse si es necesario a una eliminación final de amonio, ajuste del pH o un procedimiento de tratamiento adicional antes de descargarse.

Se proporciona ahora por conveniencia una breve descripción del ASD, ilustrado en la Fig. 3.

25 El ASD comprende una pluralidad de aberturas de alimentación fijas 12, a cada una de las cuales pueden suministrarse diversos materiales de alimentación. En el caso de la presente invención, estos materiales incluyen el agua residual que contiene amonio, el fluido de regeneración al-
30 calino y las alimentaciones de agua de lavado.

Moviéndose alrededor de un camino circular en comunicación periódica de fluido con cada una de las aberturas estacionarias de alimentación descritas antes, hay una pluralidad de cámaras 14 llenas con un material de intercambio tal como un adsorbente que interactúa con los fluidos de alimentación. El efluente, es decir, el fluido que resulta de la interacción de los materiales de alimentación con el material de intercambio, se denominará en adelante producto de interacción. En el procedimiento de la presente invención, el adsorbente es zeolita.

Se apreciará que los materiales de alimentación se suministran continuamente a sus respectivas aberturas de alimentación 12 para la interacción periódica con el adsorbente en cada una de las cámaras 14. De manera similar, se proporciona una pluralidad de aberturas de descarga estacionarias 16 en un extremo de las cámaras opuesto al de las aberturas fijas de alimentación 12. Cada abertura de alimentación 12 tiene una abertura de descarga correspondiente 16. Después de pasar el producto de interacción a través de una abertura de descarga fija dada, puede purgarse del sistema, recircularse de vuelta a una abertura de alimentación seleccionada o una combinación de ambos.

Las aguas estancadas o aguas residuales en consideración se originan típicamente de etapas de tratamiento ocasionadas en la producción de compuestos de sales amónicas, por ejemplo fosfato diamónico. En este procedimiento, se hace reaccionar ácido fosfórico con amoníaco para producir una suspensión parcialmente amoniacada. Esta suspensión se bombea después a un sistema de granulación estándar en donde se pulveriza sobre un lecho de partículas de fosfato

diamónico recirculado. Se rocía amoníaco adicional sobre el lecho de material con el fin de conseguir la relación amoníaco/fosfato apropiada. Seguidamente, el material se seca, clasifica por tamaños y envía al almacenamiento de producto. Puede esperarse que tenga lugar alguna pérdida de material, es decir, amoníaco, fosfato, etc. Para evitar la descarga a la atmósfera de tal material, se utilizan lavadores. El medio de lavado o depuración es típicamente agua estancada recirculada. Después de un cierto período de tiempo, la concentración de amonio y otros iones contaminantes aumenta hasta una concentración permanente manifiesta. Debido a consideraciones de balance de agua, es necesario a veces descargar una porción de este agua estancada que puede tratarse después para eliminar iones indeseables tales como fluoruros, compuestos de fósforo y similares. Esto se logra habitualmente en un sistema de tratamiento con cal. La presente invención puede usarse para recuperar amoníaco conjuntamente con sistemas de tratamiento existentes.

La composición típica del agua residual que se alimenta a sistemas de tratamiento existentes y el contenido iónico en cada etapa de tratamiento con cal son los siguientes:

ANALISIS TIPICO DE
AGUA ESTANCADA DE COMPLEJO DE FOSFATO

	ANALISIS (ppm)	AGUA ESTANCADA	EFLUENTE DE 1ª ETAPA DE TRAT. CON CAL	EFLUENTE DE 2ª ETAPA DE TRAT. CON CAL
	pH	2,1	5,4	9,9
	NH ₄ ⁺	733	428	294
5	P	4070	1035	43
	Al	67	0,2	0,6
	Fe	52	0,6	0,8
	Ca	1060	340	140
	Na	1650	850	423
10	K	162	96	90
	Mg	198	120	8
	SO ₄	4500	2700	2200
	F	4320	71	11

15 Se apreciará que aunque se reducen sustancialmente las concentraciones de un cierto número de contaminantes, los niveles de amoníaco permanecen sin embargo relativamente altos.

Normalmente, el agua estancada en un complejo de fosfato tiene un pH de 1,5 a 2,2 que es demasiado ácido para ponerse en contacto con el material zeolítico. En el sistema de tratamiento con cal típico, el agua estancada ácida se pone en contacto primeramente con cal para aumentar el pH hasta 5 a 6 a fin de reducir el contenido de fluoruro soluble. Esta adición de cal ocasiona una precipitación de diversas sales, especialmente fluoruros, que abandonan el sistema como precipitados en un depósito de sedimentación o clarificador. En la práctica normal, este agua se llevaría a la segunda fase de tratamiento con cal. No obstante, si se desea recuperar amoníaco, este efluente de la primera etapa de tratamiento con cal sirve como alimentación al sis

tema ASD.

Así, el efluente de la primera fase de tratamiento con cal se envía al ASD y se pone en contacto con un adsorbente sólido consistente en zeolitas de origen natural, específicamente la zeolita conocida como clinoptilolita. Se ha encontrado que en otras aplicaciones estas zeolitas particulares tienen una afinidad por el ion amonio superior a las resinas de intercambio iónico "preferidas" típicamente, por ejemplo, calcio, magnesio, etc. El concepto del procedimiento se representa en la Figura 2.

Una zeolita que se ha hallado particularmente ventajosa para llevar a cabo el procedimiento según la presente invención es la conocida como PDZ-150, comercializada por PDZ Corporation. Las propiedades de esta zeolita son las siguientes:

	Densidad del sólido	1,6 g/cm ³
	Densidad aparente	0,72-1,28 g/cm ³
	Dureza (escala de Mohs)	5,1
	Tamaño de poros	4,0 Å
20	Volumen de poros	15%
	Superficie específica	40,0 m ² /g
	pH de estabilidad alcalino	7-10
	pH de estabilidad ácido	3-7
	Estabilidad térmica	650°C
25	Capacidad de intercambio catiónico	1,55 meq./g

La zeolita anterior comprende los siguientes componentes:

	SiO ₂	69,54%
	Al ₂ O ₃	9,86%
	CaO	0,88%
30	MgO	0,17%

	TiO_2	0,32%
	Na_2O	1,16%
	K_2O	4,65%
	Fe_2O_3	1,92%
5	MnO	0,034%

El agua residual que contiene amonio se suministra a una o más de las aberturas fijas de alimentación 12 representadas en la Fig. 3. Con el fin de maximizar la eficacia del procedimiento, el producto de interacción zeolita/agua residual descargado de la abertura de descarga fija puede suministrarse a la siguiente abertura de alimentación fija, es decir, circularse a contracorriente. Con referencia por ejemplo a la Fig. 3, si se suministra agua residual de nueva aportación a la abertura de alimentación 12A para crear un producto de interacción que se descarga por la abertura de descarga 16A, ese producto puede hacerse circular después a contracorriente, es decir, a la abertura de alimentación fija 12B, en donde el producto de interacción del agua residual, que contiene niveles reducidos de NH_4^+ , se alimenta a la cámara 14B. Si se desea, esto puede repetirse de modo que el producto de interacción descargado de 16B, que contiene agua residual con niveles reducidos adicionalmente de NH_4^+ , puede hacerse circular a la abertura fija de alimentación 12C.

Puesto que la eliminación de amoníaco del agua residual por la zeolita hace que aumente el nivel del pH hasta un punto en el que se reduce significativamente la eficacia de la zeolita, puede utilizarse una adición intrafases de ácido sulfúrico para mantener el pH en 5,0-5,5. Esta capacidad para ajustar el pH de la solución durante

la etapa de carga permite mantener una carga elevada y eficaz de amonio sobre el material zeolítico en el ASD. De este modo, a medida que se descarga el producto de interacción agua residual/zeolita por la abertura de descarga 16A, puede añadirse ácido antes de añadir el producto de interacción a la abertura fija de alimentación 12B.

El agua tratada, que contiene ahora significativamente menos ion amonio, se envía después si se requiere a un procedimiento final de eliminación de amoníaco. Este procedimiento podría consistir en la adición de material zeolítico molido para una eliminación final (ppm) de todo el amonio residual, o podría tratarse el agua en un procedimiento conocido convencionalmente como "cloración hasta el punto de aumento rápido del cloro residual". En esta cloración, se añade cloro gaseoso a la corriente residual lo que produce la oxidación eventual del amoníaco a compuestos que se deterioran a un nitrógeno gaseoso y se liberan así de la corriente de producto residual. La cantidad de cloro requerido para este tipo de actuación es de aproximadamente 10 partes de cloro por cada parte de amoníaco eliminado. En la operación de espolvoreo, se mezcla un material zeolítico pulverizado muy fino con el efluente del sistema zeolítico que adsorbe el amoníaco y se desecha simplemente. El agua tratada parcialmente del sistema ASD se enviaría luego a la segunda fase del tratamiento con cal, en donde se eliminan contaminantes adicionales, especialmente fósforo.

Después de cargar con amoníaco el adsorbente zeolítico se desplaza a la etapa de lavado. Como en la etapa de adsorción, la etapa de lavado se efectúa suministrando

un fluido de lavado a una o más aberturas fijas de alimentación del ASD, en donde se limpian las zeolitas que contienen cantidades residuales de material atrapado así como agua sin tratar. El adsorbente se dirige luego a la etapa

5 de regeneración del ASD donde se pone en contacto con una solución consistente en una sal alcalina tal como hidróxido cálcico, hidróxido sódico, etc., que puede contener una pequeña cantidad de una cantidad de una sal alcalina que sirva como electrólito, por ejemplo, sulfato sódico. En la

10 práctica convencional de adsorción de amoníaco en lechos fijos, se utiliza una solución de sal alcalina que contiene cloruro sódico. Sin embargo, para aplicaciones con ácido fosfórico, los iones cloruro deben mantenerse segregados del sistema estancado existente, y sería ventajoso eliminar la necesidad del cloruro sódico totalmente en caso

15 de fugas, etc. Se ha encontrado que el sulfato sódico funciona como un aditivo adecuado en una solución alcalina de, por ejemplo, hidróxido sódico. Se ha descubierto también que una solución de "agua de cal" clarificada, es decir,

20 una solución de agua saturada con hidróxido cálcico, funciona como un regenerador adecuado. Este método es particularmente ventajoso en una situación de estanque de ácido fosfórico, porque el agua que deja el circuito de recuperación de amoníaco se envía típicamente a una segunda fase

25 de tratamiento con cal. Por tanto, el uso de "agua de cal" optimiza el consumo de reactivos, porque la cal utilizada en el procedimiento de regeneración de amoníaco no se usa en la segunda etapa de tratamiento con cal, es decir, se minimizan los costes.

30 Este medio de regeneración se suministra a una o

más de las aberturas fijas de alimentación del ASD para su distribución en las cámaras rotativas que contienen el complejo de adsorción zeolita- NH_4^+ . El medio de regeneración que pasa a través de la zeolita quita el amonio de la zeolita por intercambio iónico y conversión de amonio a amoníaco para el que la zeolita no tiene afinidad. Al igual que en la etapa de adsorción, se emplea una técnica a contracorriente usando control de pH intra-etapas para minimizar la utilización de reactivos y optimizar la utilización de la zeolita durante la etapa de regeneración. Más específicamente, a medida que se separa el amoníaco de la zeolita por la solución de regeneración, el pH del regenerador tiende a disminuir hasta un punto en el que se reduce significativamente su capacidad para separar amoníaco de la zeolita. El ASD se presta a la adición de un material cáustico en diversos puntos durante el proceso de regeneración, para mantener el pH en un nivel óptimo.

La solución de regeneración cargada, es decir, el producto de interacción alcalino/ NH_3 se lleva después a una torre de extracción donde se pone en contacto con una corriente de aire o de gas recirculado. En una realización, se utiliza una corriente de gas recirculado para minimizar el aumento de carbonato en la solución de regeneración. El gas de extracción separa el amoníaco de la solución de regeneración y produce una fase gaseosa rica en amoníaco y una solución de regeneración empobrecida en amoníaco que contiene menos de 50 ppm de amoníaco. La solución de regeneración se refuerza luego con material alcalino adicional, según se requiera, y se recircula a la unidad ASD. Por consiguiente, las pérdidas de solución de regeneración son mí-

nimas.

El gas de extracción rico en amoníaco puede llevarse después a un sistema de lavado con ácido que consiste en lavadores venturi, torres de pulverización y similares. En el caso de un funcionamiento con fosfato diamónico (DAP), se utiliza ácido fosfórico como medio de lavado para reaccionar con el amoníaco del gas de extracción y producir una solución ácida de fosfato amónico. Este material se devuelve después a la instalación de fosfato diamónico existente. De aquí que el amoníaco, considerado en un punto un material residual molesto, se convierte ahora en un compuesto de fosfato amónico utilizable produciendo una eficacia de utilización de amoníaco de la instalación, global, mejorada. El gas de extracción empobrecido en amoníaco se recircula después a la torre de extracción.

En otra realización, se utiliza aire como medio de extracción en base de proceso directo, y se hace pasar a través de la torre de extracción. Este aire, que contiene el amoníaco gaseoso de la solución de regeneración, se lava luego con ácidos sulfúrico o fosfórico. La solución de regeneración, que está ahora sustancialmente exenta de amoníaco, se recircula al sistema ASD. El fosfato amónico o el sulfato amónico producidos por lavado del aire pueden usarse luego en la fabricación de fosfato diamónico en el caso del fosfato amónico o cristalizarse en un producto sulfato amónico.

Debe señalarse que no se descarga al ambiente solución de regeneración y que puede circularse el aire dentro del sistema de manera que no se descargue aire a la atmósfera. Esto produce un funcionamiento ambientalmente lim-

pio y forma una base para unos costes mínimos de productos químicos.

La siguiente fase del procedimiento incluye el lavado de la zeolita. Al igual que con las etapas de adsorción, primer lavado y regeneración descritas previamente, la fase de segundo lavado se efectúa suministrando un fluido de lavado a una o más aberturas fijas de alimentación del ASD, por lo que las zeolitas que contienen cantidades residuales de material atrapado así como amoníaco se limpian y quedan dispuestas para otro ciclo de purificación de agua residual. Opcionalmente, no se distribuye material a través de una o más aberturas fijas de alimentación, de manera que la cámara llena de zeolita en comunicación de fluido con la abertura de alimentación desagua simplemente.

El número de cámaras 14, aberturas fijas de alimentación 12 y aberturas fijas de descarga 16 del ASD es cuestión de elección en el diseño dependiendo de los tipos de alimentación y materiales de regeneración, del tipo de adsorbente utilizado y del tamaño del ASD. Son eficaces cámaras de adsorción llenas con 45 a 61 cm de zeolita.

De igual modo, los caudales de materiales de alimentación son cuestión de elección en el diseño. Con las cámaras descritas antes, son aceptables caudales de 4,9-48,9 $\text{m}^3/\text{h}/\text{m}^2$ de agua residual que contiene amonio y 4,9-48,9 $\text{m}^3/\text{h}/\text{m}^2$ de solución alcalina. Las cámaras pueden hacerse girar a razón de 2 a 120 minutos por vuelta dependiendo de la naturaleza exacta del procedimiento.

La cantidad de materiales de alimentación de nueva aportación añadidos a las corrientes de producto de interacción debe ser suficiente para mantener el pH entre

5,0 y 6,0.

El procedimiento de la presente invención consigue eliminar una cantidad significativa del amoníaco del agua residual. Así, puede tratarse por el procedimiento de la presente invención agua estancada industrial resultante de la producción de compuesto de sal amónica y que contenga tanto como 600-800 ppm de amoníaco, de manera que contenga 2-5 ppm de NH_3 . No obstante, debe indicarse que el procedimiento no está limitado al tratamiento de estas concentraciones de amoníaco, sino que más bien es eficaz con virtualmente cualquier concentración. Así, puede usarse el procedimiento para separar amoníaco de residuos municipales que pueden contener 50 ppm de amoníaco. También encuentra aplicación en procesos específicos en los que la concentración es significativamente mayor que 800 ppm.

Los siguientes ejemplos se dan únicamente con fines ilustrativos y no deben considerarse en modo alguno limitativos del alcance del procedimiento descrito y reivindicado.

Ejemplo 1:

El propósito de este ensayo era determinar si podía tratarse agua residual industrial que contenía 645 ppm de amoníaco para que contuviera entre 50 y 100 ppm de amoníaco, lo que corresponde al contenido de amoníaco de un agua residual doméstica típica.

El procedimiento de la presente invención se realizó usando agua estancada de instalación química fosfórica con un pH de 5,9 que contenía 645 ppm de NH_3 , como se ilustra en la Figura 4. El ASD mismo comprendía 12 aberturas fijas de alimentación totales y 14 cámaras llenas con

zeolita PDZ 150 estándar. Se llenó cada cámara con un lecho de 40,6 cm de zeolita para un volumen de zeolita por cámara de 1,3 litros. Cada cámara tenía aproximadamente 5,1 cm de diámetro. Se alimentó un agua estancada que contenía amoníaco a la abertura de alimentación 4T, se alimentó una primera corriente de agua de lavado a la abertura fija de alimentación 2T, se alimentó una solución de regeneración que contenía hidróxido sódico en una solución de sulfato sódico a la abertura fija de alimentación 10T, y se alimentó una segunda corriente de agua de lavado a la abertura fija de alimentación 8T. El caudal de alimentación de agua estancada fue de aproximadamente $15,6 \text{ m}^3/\text{h}/\text{m}^2$. El caudal de alimentación de las dos corrientes de agua de lavado varió, pero estuvo típicamente entre $4,9$ y $9,8 \text{ m}^3/\text{h}/\text{m}^2$. El fluido de regeneración se recirculó desde un depósito de equilibrio con un caudal de $12,2$ a $24,4 \text{ m}^3/\text{h}/\text{m}^2$. Una pequeña cantidad de fluido se alimentó adelantada. La solución de regeneración de nueva aportación tenía un pH entre 11 y 11,5 y una concentración de sulfato sódico del 10% en peso.

Como se evidencia por la Fig. 4, el producto de interacción agua residual/zeolita descargado por la abertura fija 4B contenía solución con 182 ppm de amonio a un pH de 6,0.

Esta solución se alimentó después a la abertura fija 5T para distribuirla a otra cámara. El segundo producto de interacción descargado por la abertura 5B contenía 104 ppm de ion amonio. Debido a que la eliminación de ion amonio del agua residual ocasiona un aumento del pH, se añadió H_2SO_4 al producto descargado por la abertura 5B pa-

ra reducir el pH. La solución con pH ajustado se alimentó luego a la abertura fija 6T para una eliminación final de amonio. El producto descargado por la abertura fija 6B contenía 72 ppm de amonio a un pH de 6,0.

- 5 Al igual que con la etapa de adsorción del agua residual, se realizó ajuste de pH intra-fases conjuntamente con la etapa de regeneración. Más específicamente, el producto de interacción de la solución de regeneración alcalina y la zeolita cargada con amonio se descargó por la
- 10 abertura 10B, donde se reforzó en un depósito de equilibrio con material alcalino adicional antes de ser alimentado a las aberturas fijas 11T y 12T. Se añadió suficiente material alcalino para ajustar el pH de las corrientes entrantes en las aberturas 10T-12T en un valor superior a 10,5.
- 15 La concentración de amoníaco en la solución de regeneración gastada fue 560 ppm. La misma solución tenía un pH de 9,4.

El dispositivo se hizo girar a una velocidad de una rotación por cada venticuatro minutos. Aunque las cámaras se llenaron con 40,6 cm de zeolita en el presente

20 ejemplo, se apreciará que aumentando la altura de lecho o el número de cámaras que contienen zeolita, se producirán reducciones adicionales de los niveles de amoníaco.

Ejemplo comparativo:

- 25 Se realizó el procedimiento de eliminación de amoníaco del agua residual usando el ASD sin adición intra-etapas de materiales de ajuste del pH, a fin de demostrar los beneficios resultantes de ello.

Se usó de nuevo el mismo ASD utilizado en el

30 Ejemplo 1. Sin embargo, se trató esta vez un agua residual

municipal que contenía 50 ppm de amoníaco en lugar del agua residual industrial tratada en el Ejemplo 1. El procedimiento se ilustra en la Fig. 5.

Se alimentó el agua residual municipal, que tenía un pH de 6,0, a la abertura fija 2T' con un caudal de alrededor de $29,3 \text{ m}^3/\text{h}/\text{m}^2$. Los productos de interacción descargados por las aberturas fijas 2B', 3B' y 4B' se alimentaron a aberturas de alimentación sucesivas sin adición intra-etapas de un material ácido. De manera similar, los fluidos de regeneración alcalinos, que comprendían una solución 2N de Na_2SO_4 y NaOH con un pH inicial de 11,5, se añadieron a las aberturas 10T' y 12T' con un caudal de $19,5\text{-}24,4 \text{ m}^3/\text{h}/\text{m}^2$ sin reforzar con material alcalino adicional.

Con el fin de valorar el procedimiento de eliminación de amoníaco en base diferencial, se alimentó un exceso de agua de lavado a la abertura fija de alimentación 8T', porque ello asegura una minimización de la contaminación cruzada.

Puede verse que sin ajuste del pH intra-etapas del agua residual circulada a contracorriente, hay un aumento global del pH a medida que se hace pasar el agua residual que contiene amonio a través de las cuatro cámaras. Así, el pH del efluente descargado por las aberturas de descarga de la fase de adsorción 2B', 3B', 4B' y 5B' fue 9,1, 10,1, 10,0 y 10,6 respectivamente, lo que se traduce en un aumento global de 1,5.

Debido al aumento del pH entre, por ejemplo, las posiciones 4 y 5, la formación de amoníaco sin adsorber resulta más y más favorecida con respecto al ion amonio con-

tenido en el agua residual. Este fenómeno conduce a la liberación de cantidades residuales de amoníaco sobrantes de la etapa de regeneración, y explica así el aumento observado en el contenido de amoníaco de 3,6 a 6,7 ppm entre las etapas 4 y 5. De modo similar, al no efectuar una adición intra-etapas de materiales alcalinos durante la fase de regeneración, se observa una disminución del pH que hace menos eficaz la desorción, porque el ion amonio adsorbido resulta más favorecido que el amoníaco sin adsorber. Se apreciará que la eliminación de la adición intra-etapas de materiales alcalinos durante la etapa de regeneración capitaliza el efecto de eliminación de la adición intra-etapas de material ácido durante la fase de carga, porque están presentes en la zeolita cantidades aumentadas de amonio residual durante la etapa de carga.

El ejemplo demuestra que los niveles de amonio del agua residual municipal podían reducirse hasta 2 ppm. La concentración de la solución de regeneración aumentó hasta 70 ppm.

Aunque sólo se ilustran y describen aquí específicamente realizaciones preferidas, se apreciará que son posibles muchas modificaciones y variaciones de la presente invención a la luz de las indicaciones anteriores y dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas, sin apartarse del espíritu y alcance propuesto de la invención.

Leyendas en los dibujos

Figura 1:

AR = agua residual; SAApH = solución alcalina para ajuste del pH (por ejemplo, cal); ML = medio de limpieza; AC = ácido; ApH = ajuste del pH; SL = sistema de lim-

pieza; AL = aire limpio; SSA = solución de sal amónica;
 SR = solución de regeneración; SRC = solución de regeneración cargada; CASD = contacto con el ASD; TE = torre de extracción; A = aire; SACpH = solución alcalina para control del pH; AT = agua tratada; ApH o TA = ajuste del pH o tratamiento adicional; EF = efluente final; sr = si se requiere.

Figura 2:

AEA = agua estancada ácida; C = cal; PA = ácido fosfórico; ALATE = aire limpio a torre de extracción; LO = lodo; STC (E) = sistema de tratamiento con cal (existente); SLPA = sistema de limpieza con ácido fosfórico; SAP = solución de fosfato amónico a instalación de DAP; SR(R) = solución de regeneración (recirculada); SRC = solución de regeneración cargada; TE = torre de extracción; AI = agua intermedia; ADL = aire del limpiador; C = cal; EF NH_3 = eliminación final de NH_3 ; EF = efluente final.

Figura 4:

LA = agua de lavado; ALAE = alimentación de agua estancada; SRR = solución de regeneración en recirculación; RMPR = rotación - minutos por revolución; D = desagüe; SR = solución de regeneración; RLD = recogida de lavado y desagüe; DE = depósito de equilibrio; ET = efluente tratado; ApHIE = ajuste de pH intra-etapas; SRG = solución de regeneración gastada.

Figura 5:

D = desagüe; LA = agua de lavado; RMPR = rotación - minutos por revolución; C = carga; L = lavado; E = extracción. Todos los valores entre paréntesis son ppm de NH_3 .

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 re-

5 cogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un procedimiento para la eliminación continua de amoníaco de aguas residuales, en el que se disponen una pluralidad de cámaras que se mueven secuencialmente alrededor de una trayectoria circular en comunicación periódica para fluido con una abertura de alimentación estacionaria de una etapa de adsorción y una abertura de alimentación estacionaria de una etapa de regeneración, así como con aberturas de descarga estacionarias correspondientes de la etapa de adsorción y de la etapa de regeneración en un

10 extremo de las cámaras opuesto a las respectivas aberturas de alimentación, caracterizado porque (1) se llenan las cámaras con zeolita; (2) se suministra una solución que contiene iones amonio a una primera abertura de alimentación estacionaria y se entrega dicha solución en secuencia a la

15 pluralidad de cámaras llenas de zeolita para formar una zeolita cargada con amonio y un producto de interacción que comprende agua residual con cantidades de amonio sustancialmente reducidas; (3) se descarga el producto de interacción a través de una primera abertura de descarga de la

20 etapa de adsorción de tal manera que dicho producto entre en una segunda abertura de alimentación estacionaria de la etapa de adsorción; (4) se suministra un fluido de regeneración alcalino a la abertura de alimentación estacionaria de la etapa de regeneración y se entrega dicho fluido en

25 secuencia a la pluralidad de cámaras que contienen la zeo-

30

lita cargada con amonio para efectuar una desorción de una porción sustancial de los iones amonio desde la zeolita cargada con amonio mediante conversión por intercambio iónico de los iones amonio en amoniaco; y (5) se repiten las operaciones (2) a (4).

2a.- Un procedimiento según la reivindicación 1a, en el que dicho producto de interacción se combina con al menos uno de entre un ácido y agua residual adicional para formar una segunda solución de alimentación antes de entrar en dicha segunda abertura de alimentación estacionaria de la etapa de adsorción.

3a.- Un procedimiento según la reivindicación 2a, en el que dicho ácido es H_2SO_4 .

4a.- Un procedimiento según la reivindicación 1a, que comprende además la operación de post-tratar dichos productos de interacción primero, segundo o adicional purgados de la etapa de adsorción para eliminar cantidades residuales de iones amonio.

5a.- Un procedimiento según la reivindicación 4a, en el que dicha operación de post-tratamiento comprende añadir zeolita molida que adsorbe las cantidades residuales de iones amonio.

6a.- Un procedimiento según cualquier reivindicación precedente, que comprende además una operación de pre-tratamiento en la que se ajusta el pH del agua residual entre aproximadamente 4 y aproximadamente 6.

7a.- Un procedimiento según cualquier reivindicación precedente, en el que la solución de regeneración alcalina suministrada a dicha abertura de alimentación estacionaria de la etapa de regeneración y distribuida a las

cámaras que contienen dicha zeolita cargada con amonio forma un segundo producto de interacción que comprende una solución alcalina/de amoníaco, descargándose dicho segundo producto de interacción a través de dicha abertura de descarga estacionaria de la etapa de regeneración para entrar en una segunda abertura de alimentación estacionaria de la etapa de regeneración.

8a.- Un procedimiento según la reivindicación 7a, en el que dicho segundo producto de interacción se combina con un material alcalino antes de entrar en dicha segunda abertura de alimentación estacionaria de la etapa de regeneración.

9a.- Un procedimiento según cualquier reivindicación precedente, en el que se prevé además una abertura de alimentación estacionaria de una etapa de lavado y una abertura de descarga estacionaria correspondiente de la etapa de lavado en comunicación de fluido periódica con dicha pluralidad de cámaras llenas con zeolita, lavándose la zeolita cargada con amonio mediante el suministro de un fluido de lavado a dicha abertura de alimentación estacionaria de la etapa de lavado para su entrega a dichas cámaras, efectuando dicho fluido de lavado la eliminación de cantidades residuales de material atrapado.

10a.- Un procedimiento según cualquier reivindicación precedente, en el que se prevé además una segunda abertura de alimentación estacionaria de la etapa de lavado y una segunda abertura de descarga estacionaria correspondiente de la etapa de lavado en comunicación de fluido periódica con dicha pluralidad de cámaras llenas con zeolita, lavándose la zeolita mediante el suministro de un segundo

5 fluido de lavado a dicha segunda abertura de alimentación estacionaria de la etapa de lavado para su entrega a dichas cámaras que contienen zeolita con cantidades residuales de amoníaco, efectuando dicho segundo fluido de lavado la eliminación de dicho amoníaco para proporcionar una zeolita sustancialmente nueva.

11a.- "UN PROCEDIMIENTO PARA LA ELIMINACION CONTINUA DE AMONIACO DE AGUAS RESIDUALES".

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

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

Madrid,

30 OCT 1906
P. A.

Fernando de Arce
P. A.

PROGRESS EQUITIES INCORPORATED I/IV

ESCALA VARIABLE

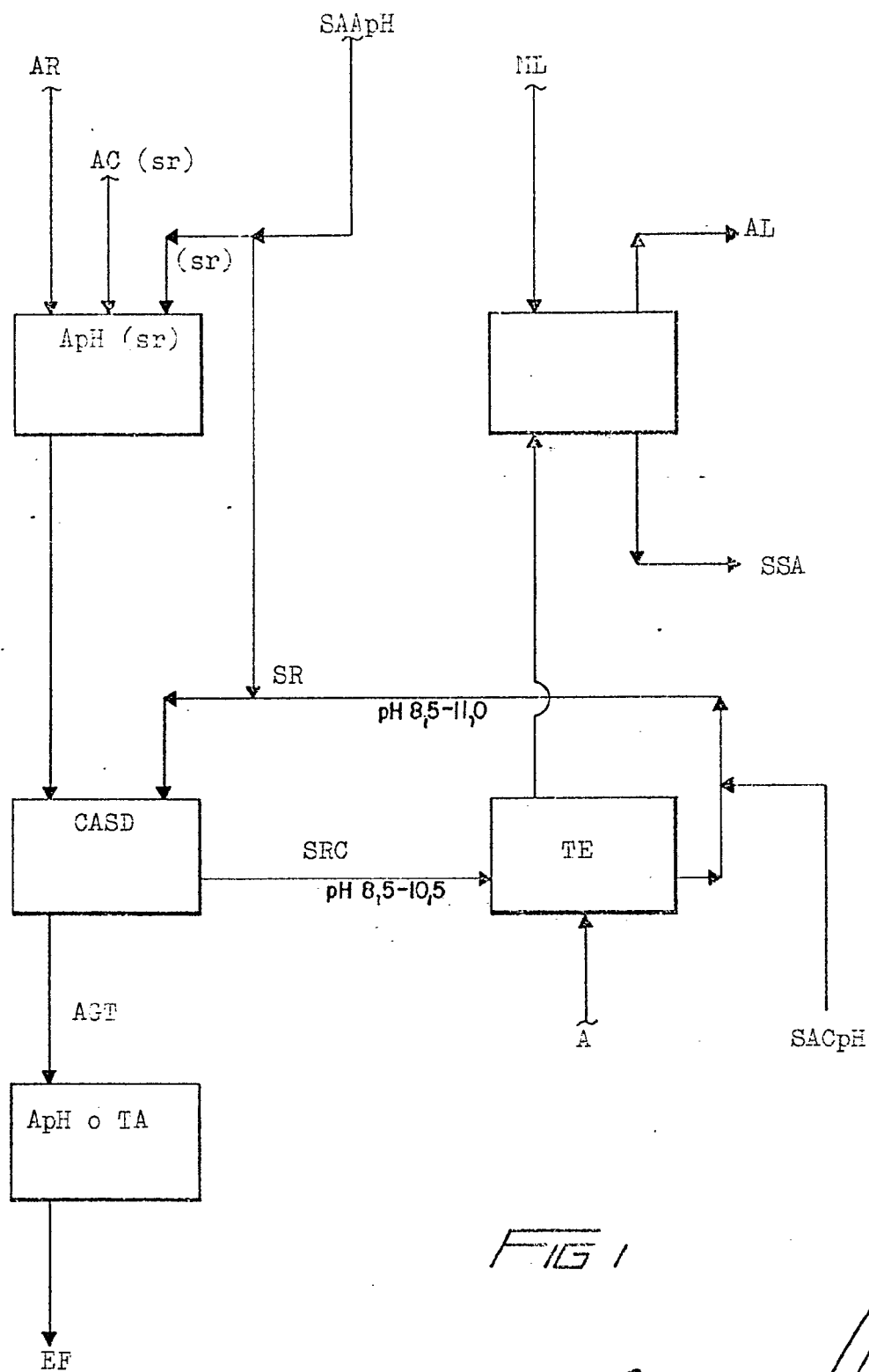


FIG 1

Forrest M. Sizaburu
[Signature]

PROGRESS EQUITIES INCORPORATED II/IV

ESCALA VARIABLE

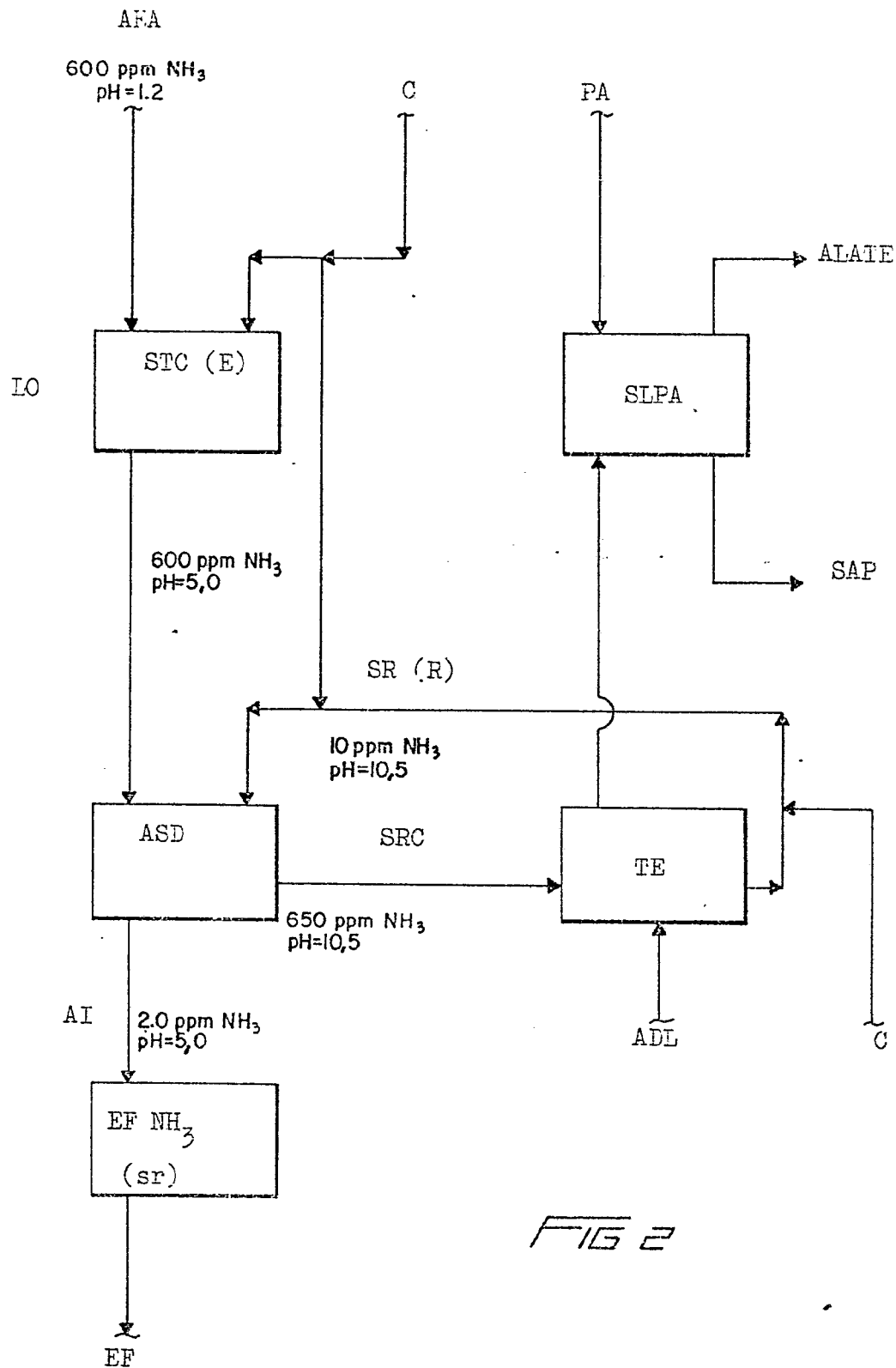


FIG 2

Permitted to Circulate
 [Signature]

PROGRESS EQUITIES INCORPORATED III/IV

ESCALA VARIABLE

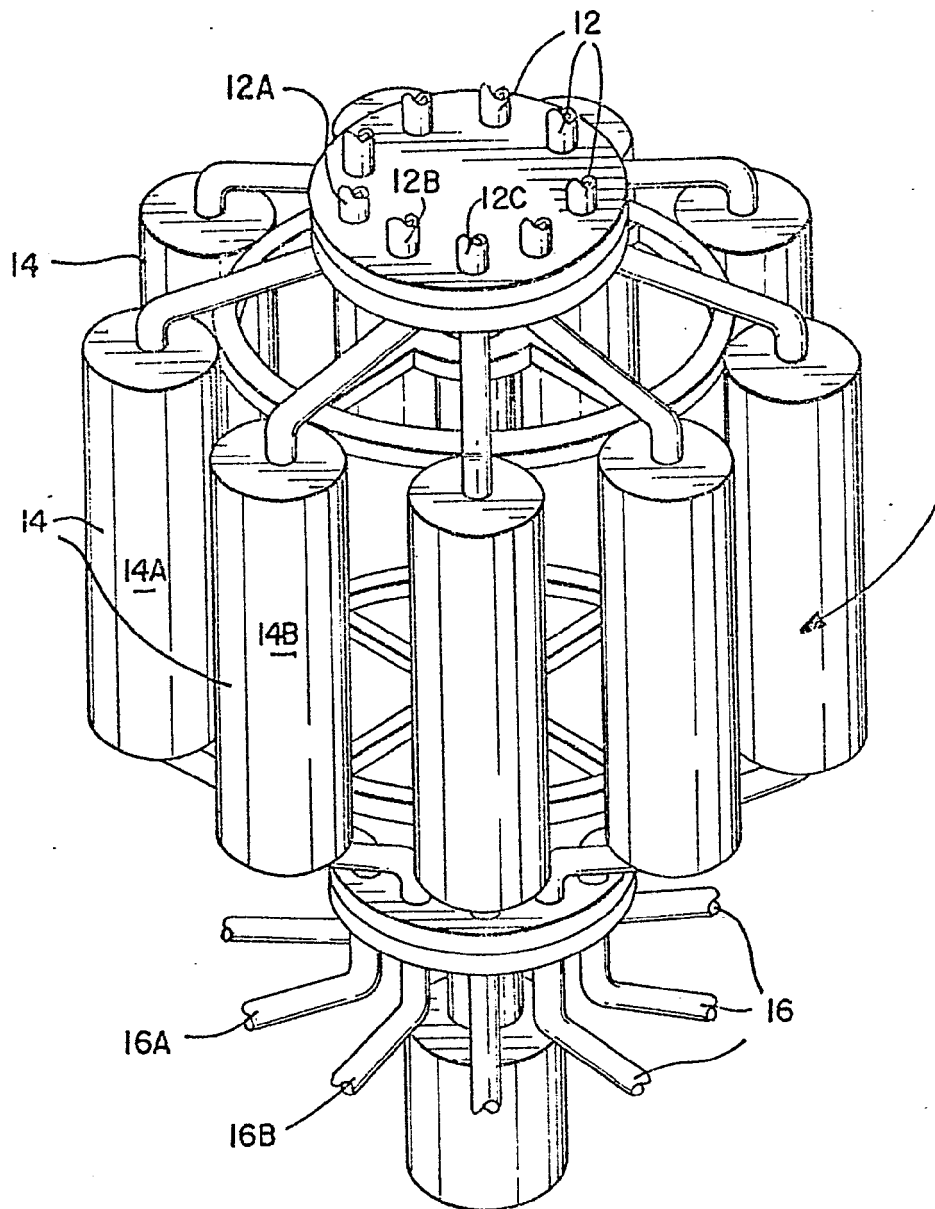


FIG 3

Patented by Progress Equities
Incorporated

PROGRESS EQUITES INCORPORA
ESCALA VARIABLE

TES IV/IV

PS 1011

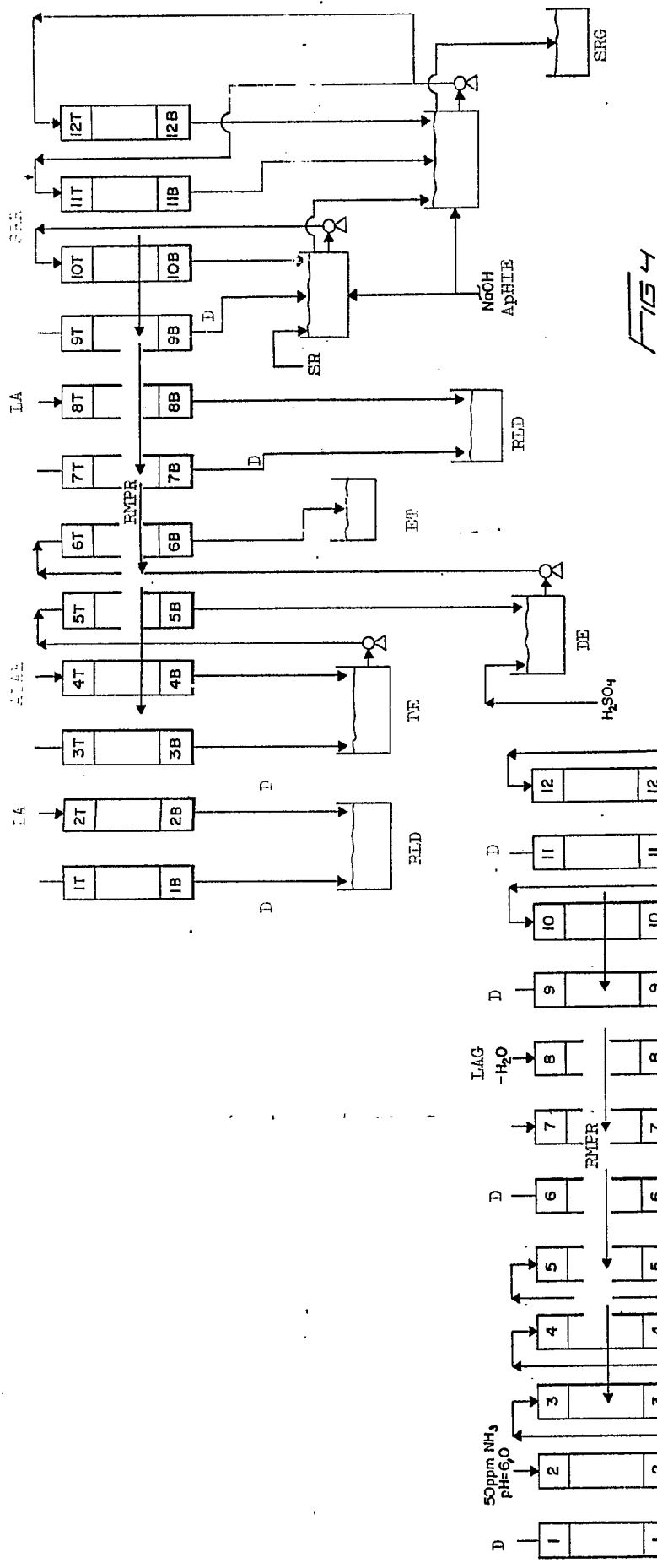


FIG 5

Handwritten signature

FIG 4

PROGRESS EQUITES INCORPORA

ESCALA VARIABLE

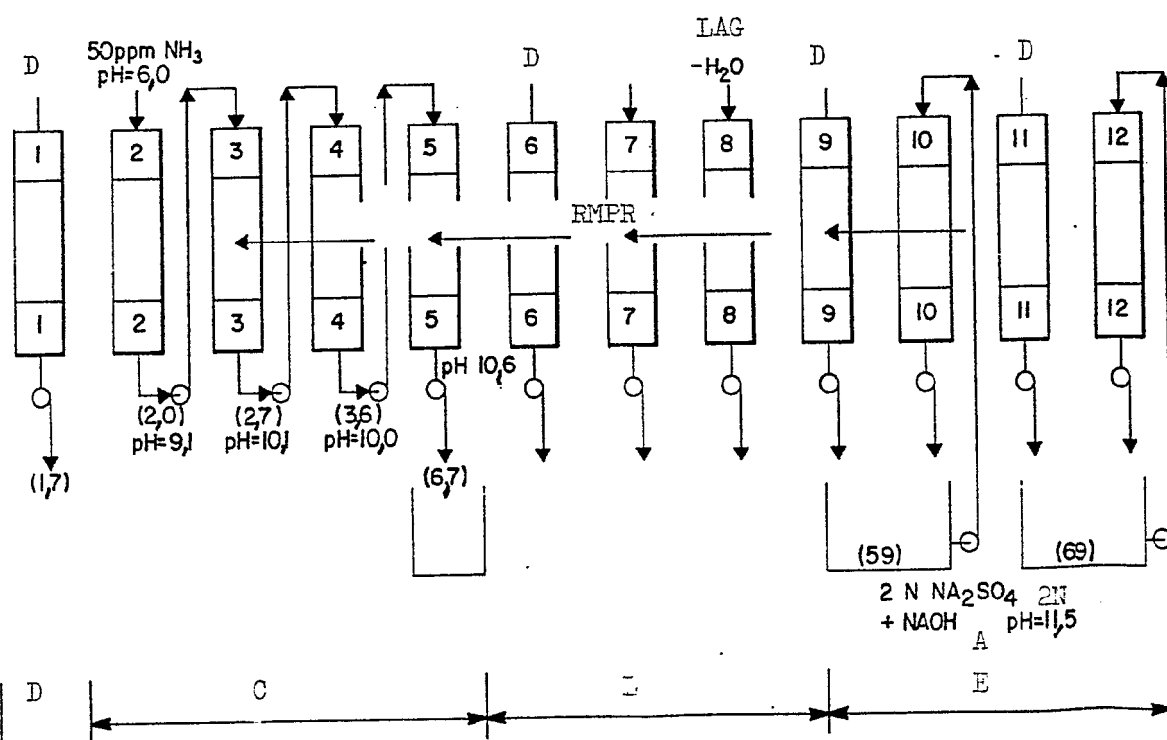
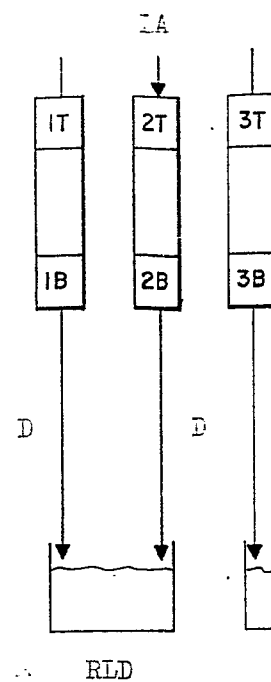


FIG 5

