

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 270 705**

21 Número de solicitud: 200501324

51 Int. Cl.:  
**C02F 1/58** (2006.01)  
**C02F 1/52** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación: **26.05.2005**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **01.04.2007**

43 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:  
**01.04.2007**

71 Solicitante/s: **Universidad de Cantabria  
Pabellón de Gobierno  
Avda. de los Castros, s/n  
39005 Santander, Cantabria, ES  
DERIVADOS DEL FLÚOR, S.A.**

72 Inventor/es: **Irabien Gulías, Ángel;  
Garea Vázquez, Aurora;  
Aldaco García, Rubén;  
Pérez Barrio, Óscar y  
Sáenz Rodrigo, José Miguel**

74 Agente: **No consta**

54 Título: **Procedimiento para el tratamiento de aguas residuales con fluoruros mediante obtención de fluoruro cálcico sintético.**

57 Resumen:

Procedimiento para el tratamiento de aguas residuales con fluoruros mediante obtención de fluoruro cálcico sintético a partir de aguas residuales fluoradas se basa en la precipitación de fluoruro cálcico en un reactor de lecho fluidizado utilizando hidróxido cálcico como reactivo sin necesidad de ajuste de pH.

La precipitación se produce sobre la superficie de partículas de carbonato cálcico contenidas en un reactor en el que se mantienen fluidizadas.

La utilización de carbonato cálcico de pequeño tamaño de partícula como material de siembra de acuerdo a este procedimiento, permite la obtención de un producto precipitado caracterizado por tener una alta riqueza en fluoruro cálcico. El fluoruro cálcico obtenido presenta unas características adecuadas óptimas para su reutilización como materia prima en la fabricación de ácido fluorhídrico dada su baja humedad y contenido en sílice.

ES 2 270 705 A1

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para el tratamiento de aguas residuales con fluoruros mediante obtención de fluoruro cálcico sintético.

### Sector de la técnica

La invención se circunscribe en el sector técnico de los procesos de tratamiento de efluentes industriales fluorados y su valorización como fluoruro de calcio sintético en distintos procesos de producción.

### Estado de la técnica

Uno de los objetivos y principios de la Política Comunitaria en materia de medioambiente se centra en el control integrado de la contaminación que permita reducir las emisiones y vertidos y con ello promover el desarrollo sostenible. En este sentido, la recuperación de fluoruros de las aguas residuales industriales se presenta como un objetivo técnico prioritario de la industria del flúor dado los requerimientos de la Directiva IPPC (1) y la necesidad de integración de la calidad ambiental en la gestión industrial.

Los ritmos de explotación de fluorita garantizan un abastecimiento limitado considerando las reservas útiles actuales, dadas las tecnologías disponibles que permiten la viabilidad técnico-económica de su extracción y transformación y las cada vez mayores restricciones de explotación de recursos naturales en referencia a la protección de espacios.

Las actuaciones en la explotación de fluorita natural no renovable supondrán costes futuros inevitables y por tanto, se deben buscar formas de compensar el efecto negativo que se está produciendo, en este caso, desarrollando nuevas tecnologías que sustituyan el recurso agotado o susceptible de serlo.

Además, el beneficio económico derivado de la posible valorización de corrientes residuales como subproductos utilizables como materia prima en los procesos de producción presenta las tecnologías de recuperación como una alternativa eficaz que contribuye a alcanzar el desarrollo sostenible.

En este contexto, los fluoruros son contaminantes inorgánicos presentes en las aguas residuales de muchos procesos industriales cuya neutralización y eliminación es importante tanto para el medioambiente como para la salud debido a su potencial peligrosidad. Actualmente es en la industria de fabricación de semiconductores y la industria de fabricación de flúor y derivados fluorados donde se generan este tipo de corrientes con mayor caudal y concentración.

El método convencional para la eliminación de fluoruros presentes en aguas residuales consiste en la precipitación con distintos reactivos cálcicos en forma de fluoruro cálcico. Sin embargo, esta tecnología presenta múltiples e importantes desventajas. La primera de ellas es la generación de un gran volumen de lodos con un alto contenido en agua y dado que el coste de deposición de lodos es función del volumen, esto eleva el coste asociado a la gestión del residuo. Paralelamente, puesto que la Política Comunitaria ambiental impone tasas de deposición cada vez mayores, a menudo se realiza una última etapa de secado mecánico. Sin embargo, emplear esta etapa adicional no sólo aumenta los requerimientos de inversión, sino que, además introduce distintos problemas de operación en los equipos. Por otro lado, debido al alto contenido en agua (60-80%) y la baja calidad del lodo obtenido (30-40%), la reutilización de los fluoruros en este caso se presenta como una alternativa técnica y económicamente no viable.

Se han planteado distintas alternativas con el objetivo de evitar los problemas enunciados. El método de eliminación de fluoruros de aguas residuales desarrollado por Tetra Technologies, Inc. descrito en la patente US 5,403,495 (2), presenta un proceso que incluye distintas etapas de contacto y recirculación del fluoruro cálcico precipitado para aumentar su tamaño de partícula y mejorar el comportamiento de la filtración del producto y reducir el contenido de humedad.

El proceso HARDTAC (3) desarrollado por Modular Environmental Technologies, Inc. permite la recuperación de fluoruros como fluoruro cálcico con cloruro cálcico como reactivo.

Igualmente, Rappas en la Patente US 6,355,221 (4), desarrollada por BP Corporation North America Inc., presenta una alternativa para la eliminación de fluoruros de aguas residuales de un proceso de alquilación mediante la utilización de sulfato cálcico como reactivo cálcico y su recuperación como fluoruro cálcico de alta pureza apto para la fabricación de ácido fluorhídrico.

La utilización de reactores de lecho fijo de  $\text{CaCO}_3$  permite la obtención de fluoruro cálcico de una riqueza del 98% y una humedad que varía entre el 15 y el 30% (5). Algunas cuestiones aún pendientes en este proceso son la formación de grumos en el lecho, la necesidad de incrementar la velocidad de conversión de la calcita y la reducción del contenido de agua del producto obtenido que permita su reutilización.

La cristalización en reactores de lecho fluidizado para la eliminación de aniones o metales pesados se presenta como una tecnología útil que permite la recuperación del producto precipitado para distintas aplicaciones.

## ES 2 270 705 A1

Las primeras aplicaciones de esta tecnología se llevaron a cabo para el ablandamiento de agua de proceso y de consumo mediante la formación de carbonato cálcico (6). Esta aplicación tuvo su desarrollo en el comienzo de los años setenta y se reutilizó el carbonato cálcico obtenido como fuente de cal. Actualmente, la cristalización en lecho fluidizado es aplicada para la separación de metales de corrientes residuales y su reutilización. Los fluoruros, sulfatos y fosfatos también pueden ser tratados con esta tecnología.

La eliminación de fosfatos de las aguas residuales industriales o municipales se lleva a cabo mediante la formación de pellets de fosfato cálcico (7). Esta aplicación empezó a desarrollarse durante los años ochenta, consiguiendo la eliminación de fosfatos por debajo de 1 mg/l y con la reutilización de los pellets obtenidos en la industria del procesado de fosfatos.

La recuperación de metales pesados y de aniones de aguas residuales de industrias de tratamientos superficiales, químicas y del procesado de minerales se realiza obteniendo carbonatos de níquel, cobre y cinc, además de otras sales (8).

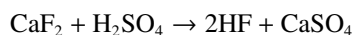
Para la eliminación de fluoruros de las aguas residuales industriales mediante cristalización en reactores de lecho fluidizado se han desarrollado distintos procedimientos conducentes a la obtención de altos rendimientos de conversión y productos adecuados para su reutilización en forma de distintos productos.

Industrial Technology Research Institute presenta en su patente US 6,235,203 un procedimiento según el cual se obtiene criolita ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) con un contenido inferior al 10% de agua mediante un proceso de cristalización en reactor de lecho fluidizado (9).

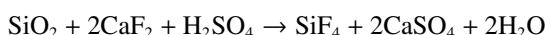
Igualmente, Technology Research Institute en la patente US 6,210,589 B1 describe un procedimiento en reactor de lecho fluidizado para la obtención de  $\text{NaCaAlF}_6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{NaMgAlF}_6$  mediante la adición de sales de sodio, calcio, magnesio y aluminio (10).

En las patentes US 5,106,509 (11) y EPO476773 (12) describe un procedimiento en un reactor de lecho fluidizado para la eliminación de fluoruros de aguas residuales industriales mediante la adición de cloruro cálcico reactivo y ajuste de pH para la formación de fluoruro cálcico sobre granos de arena de tamaño comprendido entre 0,15 y 0,3 mm. El proceso está caracterizado por la obtención de altos rendimientos de conversión del fluoruro en fluoruro cálcico y un producto con una composición de 90-98%, inferior al 5% del material de siembra (sílice) y agua en el intervalo comprendido entre 1-5%.

El fluoruro de hidrógeno es producido por medio de la conversión de fluorita usando ácido sulfúrico concentrado a elevadas temperaturas de acuerdo con la siguiente reacción:



Además, junto con la reacción anterior, se producen una serie de reacciones secundarias como consecuencia de la reacción de las impurezas presentes en la fluorita. En este sentido, el contenido de  $\text{SiO}_2$  en la fluorita presenta un inconveniente en la fabricación de HF, por lo que su presencia en la materia prima está limitada a una concentración inferior al 1,0%.



La necesidad de un fluoruro cálcico con unas propiedades exigentes en cuanto a composición, especialmente en cuanto a su contenido en sílice, y humedad a fin de evitar los costes y problemas asociados a su secado, plantean la necesidad de un proceso, cuyo resultado sea la obtención de un producto de alta calidad para su posterior reutilización.

### Bibliografía

(1) Council Directive 96/61/EC of 24 September 1996 concerning Integrated Pollution Prevention and Control. Official Journal of the European Communities OJ No L257.10.10.1996, p. 26.

(2) US 5,403,495. Fluoride Renoval System. Kust, R.N y col. Tetra Technologies, Inc. Abril, 1995.

(3) The HARDTAC Process, **Robert J. Cook**, Jr. Modular Environmental Technologies, Inc., 1997.

(4) US 6,355,221. Process for removing soluble fluoride from a waste solution containing the same. Rappas, AS. BP Corporation North America Inc. Marzo, 2002.

(5) **Yang, M.; Hashimoto, T.; Hoshi, N.; Myoga, H.** Fluoride Removal in a fixed bed Packed with granular calcite. Water Research, 1999. Vol. 33, No. 16, pp. 3395-3402.

## ES 2 270 705 A1

(6) EP0355886 . 1990-02-28. A process for chemical softening of water with the crystallization method in a grain reactor. **Van Dijk, J. C.** DHV Raadgevend Ing.

5 (7) US4389317. Process for chemical reduction of the phosphate content of water. Trentelman C. Van **Dijk, J. C., Oomen J.** DHV Raadgevend Ing.

(8) DK97488. 1988-08-28. Process for the removal of metals, in particular heavy metals, from waste water. **Jansen, C. W.** DHV Raadgevend Ing.

10 (9) US6235203. 2001-05-22. Crystallization process for removing fluoride from waste water. **Lee M., Liao C., Horng, R.** Ind Tech Res Inst.

(10) US6210589 B1. 2001-04-3. Process for removing fluoride from wastewater. **Lee M. S., Liao C. C., Shao H., Chang W. K.** Ind Tech Res Inst.

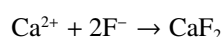
15 (11) US5106509. 1992-04-21. Process for the removal of fluoride from waste water. **Jansen, C. W.** DHV Raadgevend Ing.

20 (12) EPO476773. 1991-09-17. Method for the removal of fluoride from waste water. **Dijkhorst J.** DHV Water BV.

### Descripción de la invención

25 La invención proporciona un procedimiento de obtención de fluoruro cálcico a partir de aguas residuales industriales fluoradas que permite su reutilización como materia prima en la fabricación de ácido fluorhídrico. La Figura 1 muestra un diagrama del sistema de gestión de efluentes industriales integrado en el proceso de fabricación de ácido fluorhídrico y derivados fluorados.

30 La química del proceso es similar a la del tratamiento convencional de precipitación. Mediante la adición de hidróxido cálcico y sin necesidad de ajuste de pH, se sobrepasa la solubilidad del fluoruro cálcico y el fluoruro precipita de acuerdo a la reacción:



35 La mayor diferencia con la precipitación convencional es, de acuerdo a la presente invención, que en el reactor de lecho fluidizado la cristalización se produce sobre la superficie de los granos carbonato cálcico en lugar de en la fase líquida. De este modo, el reactor de lecho fluidizado presenta una elevada área superficial (3000-10000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>) sobre la que se produce la precipitación del fluoruro cálcico.

40 El reactor consiste en una columna parcialmente llena con carbonato cálcico de tamaño de partícula adecuado para su fluidización. Las aguas fluoradas son alimentadas en dirección ascendente a través de la columna a una velocidad tal que permita la fluidización del lecho de carbonato cálcico y se evite de esta forma la cementación de los granos.

45 Simultáneamente a la precipitación nucleada (precipitación sobre la superficie del carbonato cálcico) tiene lugar la precipitación discreta (precipitación en la fase líquida). El resultado de dicha precipitación discreta es la formación de partículas CaF<sub>2</sub> de tamaño muy pequeño (finos), que constituyen junto con los fluoruros no reaccionados la fracción que no es posible recuperar y que disminuye el rendimiento del proceso. La Figura 2 muestra las distintas fracciones de fluoruro (fluoruro precipitado sobre el carbonato cálcico, fluoruro remanente en disolución, y fluoruro precipitado de pequeño tamaño de partícula no retenido).

50 En este sentido, en el caso de efluentes fluorados de elevadas concentraciones, a fin de evitar la formación de finos en detrimento de la precipitación sobre la superficie de carbonato cálcico, es necesaria la recirculación del efluente tratado, de manera que con ello disminuye la concentración de fluoruros en la entrada del reactor, disminuyendo así la formación de finos. Igualmente, la recirculación de dicho efluente tratado para la alimentación del reactivo cálcico permite la minimización del consumo de agua en el contexto de una práctica sostenible.

60 Sin embargo, la recirculación de la corriente tratada, introduce un nuevo problema relacionado con la formación de finos de CaF<sub>2</sub> como consecuencia de una nucleación secundaria en la fase líquida debido a la presencia de los finos también recirculados. Por ello, se plantea la necesidad de introducir un filtro de arena que permita aumentar el rendimiento del proceso mediante la filtración de los finos recirculados. La Figura 3 muestra un diagrama esquemático del proceso.

65 Durante la operación, los pellets de fluoruro cálcico aumentan su tamaño disminuyendo la superficie disponible para la precipitación y siendo necesaria la sustitución del material de siembra, a la vez que los de mayor tamaño son extraídos por el fondo del reactor. Los pellets de fluoruro cálcico obtenido, según el procedimiento descrito en esta invención, presentan unas características de humedad y composición muy adecuadas para su recuperación y posterior utilización como materia prima en la fabricación de ácido fluorhídrico.

## ES 2 270 705 A1

Los parámetros fundamentales del proceso son:

- (i) Exceso de hidróxido cálcico necesario para neutralizar la corriente fluorada.
- 5 (ii) Sobresaturación en el reactor, referida a la concentración de fluoruro a la entrada del reactor a fin de evitar la precipitación en la fase líquida en detrimento de la precipitación sobre la superficie del carbonato cálcico.
- (iii) Velocidad superficial que permita el estado fluidizado en el reactor y la cementación de los pellets.
- 10 (iv) Área superficial de carbonato cálcico por unidad de volumen de reactor disponible para la precipitación de  $\text{CaF}_2$ .

### Descripción de un modo de realización

15 El ejemplo cuya descripción sigue va a demostrar el interés de la invención. Se trataron aguas residuales fluoradas con una concentración de 2000 mg/l.

Las corrientes de hidróxido cálcico (con un exceso del 15-20%) y fluoruros son introducidas por la parte inferior del reactor con una velocidad superficial de 30 m/h que contiene carbonato cálcico de tamaño de partícula comprendido 20 entre 0,1 - 0,16 mm de diámetro. La relación de recirculación debe ajustarse de manera que la concentración de fluoruros en el reactor se encuentre en el intervalo de 150-200 mg/l.

El efluente de salida de la columna es analizado en términos de concentración de fluoruros, pH, sólidos en suspensión y turbidez. La concentración de fluoruros en el efluente tratado presenta concentraciones de fluoruro menores de 25 12 mg/l, siendo el pH de 7,7, los sólidos en suspensión entre 20 y 60 mg/l, y la turbidez entre 10 y 20 NTU.

Así, el rendimiento obtenido de eliminación de fluoruros es superior al 95%, siendo el rendimiento de recuperación de fluoruros en el intervalo comprendido entre 75 y 80%.

30 En lo referente a las características de los pellets descargados del fondo del reactor a intervalos definidos durante el tiempo de funcionamiento de 210 minutos, la Figura 4 muestra los resultados obtenidos, encontrándose una composición en  $\text{CaF}_2$  al final del tiempo de operación superior al 97% y con un contenido en sílice inferior al 0,1%, tamaño de partícula entre 0,8-1,0 mm, como se indica en la Figura 5 y con una humedad entre 1-5%.

35

40

45

50

55

60

65

# ES 2 270 705 A1

## REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para el tratamiento de aguas residuales con fluoruros mediante obtención de fluoruro cálcico sintético a partir de aguas residuales industriales fluoradas **caracterizado** porque se utiliza hidróxido cálcico como reactivo para la precipitación de fluoruro cálcico sin necesidad de ajuste de pH.

10 2. Procedimiento para el tratamiento de aguas residuales con fluoruros mediante obtención de fluoruro cálcico sintético, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la precipitación se produce sobre partículas de carbonato cálcico que se mantiene fluidizadas en un reactor de lecho fluidizado.

15 3. Procedimiento para el tratamiento de aguas residuales con fluoruros mediante obtención de fluoruro cálcico sintético, según las reivindicación 1, **caracterizado** por la obtención de fluoruro cálcico sintético de humedad comprendida entre 1 y 5% y una composición en  $\text{CaF}_2$  mayor del 97% y con un contenido en sílice inferior al 0,1%.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

FIGURAS

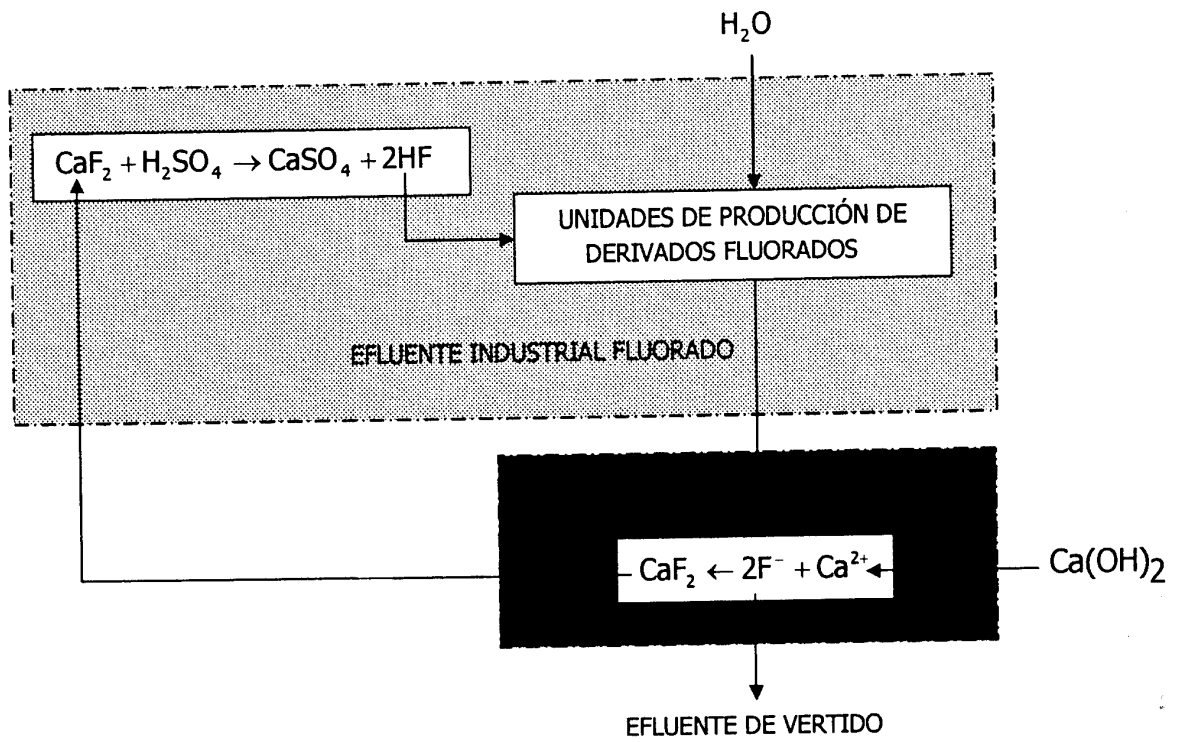


Figura 1.

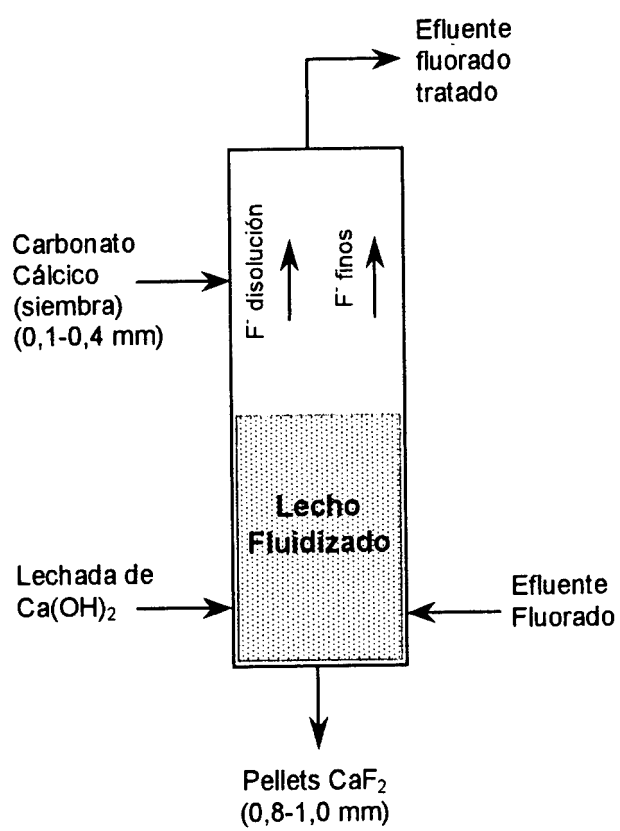


Figura 2.



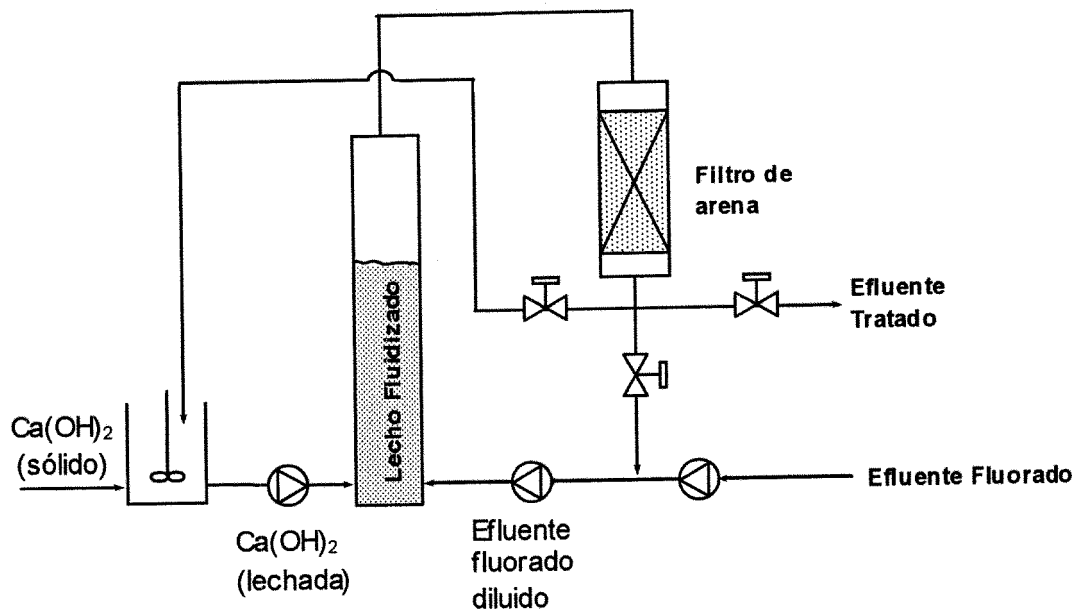


Figura 3.

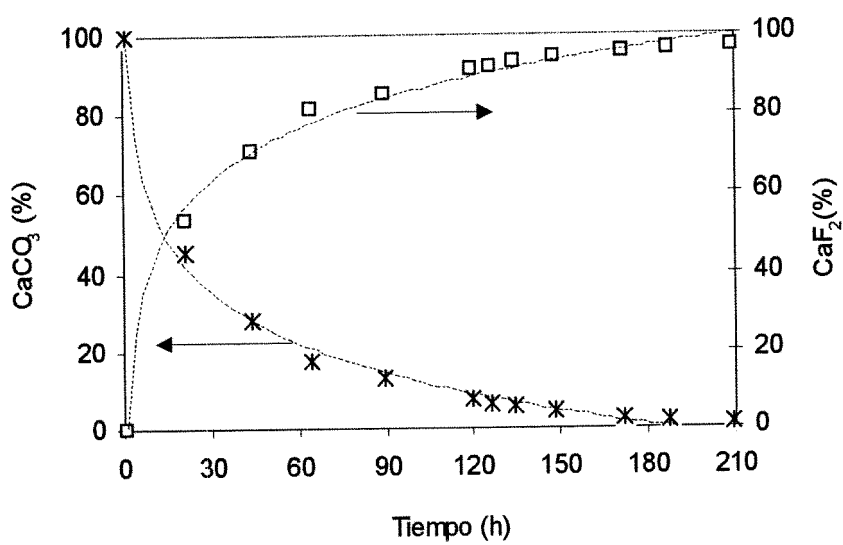
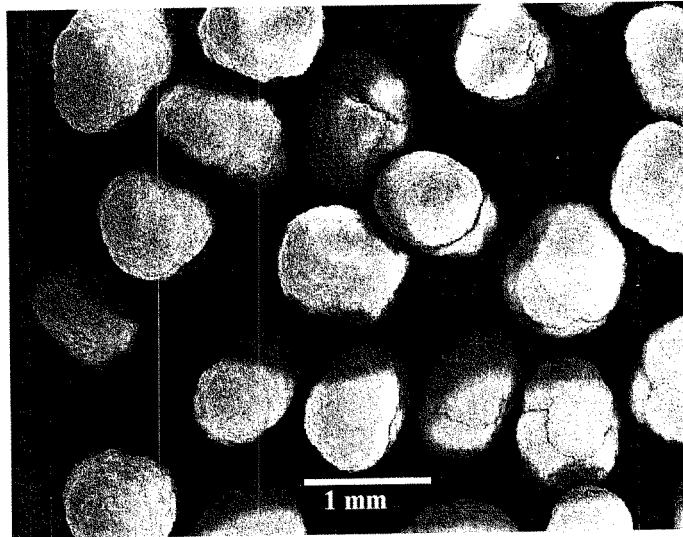


Figura 4.



**Figura 5.**



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 270 705

② Nº de solicitud: 200501324

③ Fecha de presentación de la solicitud: 26.05.2005

④ Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: C02F 1/58 (2006.01)  
C02F 1/52 (2006.01)

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	ALDACO, R. y IRABIEN, P.L. "Fluidized bed reactor for fluoride removal" Chemical Engineering Journal. Marzo 2005. Vol. 107. Páginas 113-117, todo el documento.	1
A	YANG, M. et al. "Fluoride Removal In A Fixed Bed Packed With Granular Calcite" Water Research. Noviembre 1999. Vol. 33. Páginas 3395-3402, todo el documento.	1-3
A	TAI, C.Y. "Crystal Growth Kinetics Of Two-Step Growth Process In Liquid Fluidized-Bed Crystallizers" Journal of Crystal Growth. Octubre 1999. Vol. 206. Páginas 109-118, todo el documento.	1-3
A	JP 2003305458 A (ORGANO KK) 28.10.2003, resumen; [en línea] [recuperado el 06-03-2007] Recuperado de EPODOC Database.	

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
09.03.2007

Examinador  
V. Balmaseda Valencia

Página  
1/1