



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

① Número de publicación: **2 282 043**

② Número de solicitud: 200600808

⑤ Int. Cl.:
C02F 1/72 (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

② Fecha de presentación: **28.03.2006**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **01.10.2007**

Fecha de la concesión: **03.09.2008**

④ Fecha de anuncio de la concesión: **01.11.2008**

④ Fecha de publicación del folleto de la patente:
01.11.2008

⑦ Titular/es: **Leopoldo Martínez Nieto**
Avda. Severo Ochoa, s/n
Facultad Ciencias Granada
18071 Granada, ES
Manuel Villén Jiménez;
Gassan Hodaifa;
Salvador Rodríguez Vives y
José Antonio Giménez Casares

⑦ Inventor/es: **Martínez Nieto, Leopoldo;**
Villén Jiménez, Manuel;
Hodaifa, Gassan;
Rodríguez Vives, Salvador y
Giménez Casares, José Antonio

⑦ Agente: **González González, Pablo**

⑤ Título: **Procedimiento para la depuración de aguas residuales.**

⑤ Resumen:

Procedimiento para la depuración de aguas residuales. Consiste en un proceso para la depuración de aguas residuales (1) procedentes de almazaras, o industrias químicas o alimentarias en general, con una carga media de materia orgánica, formado por una serie de etapas como son: sedimentación natural o inducida para eliminar los posibles sólidos en suspensión en el agua, seguida de oxidación de la materia orgánica (2) bien por vía heterogénea con oxidantes enérgicos como el permanganato potásico (3), o por vía homogénea con oxidantes líquidos tipo peróxido de hidrógeno (4), con la presencia de catalizadores de iones metálicos (5), continuando el proceso con un ajuste del pH (6) con un agente básico (7) y empleo de floculantes (8) seguido de una decantación (10) y filtración final (11), lo que permite obtener un agua depurada (12) que puede ser empleada para el riego o bien reutilizada en los procesos sin que ello suponga ningún riesgo de contaminación.

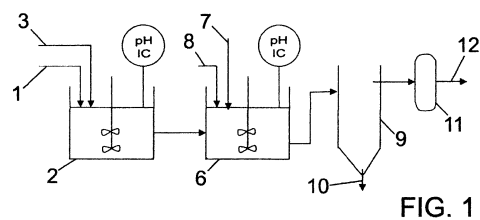


FIG. 1

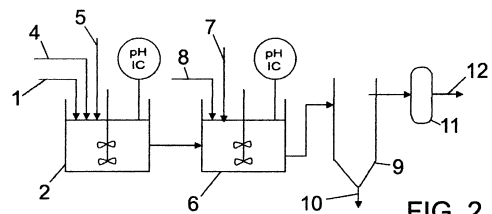


FIG. 2

ES 2 282 043 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la depuración de aguas residuales.

5 **Objeto de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento para la depuración de aguas residuales de media carga orgánica procedentes por ejemplo del lavado de la aceituna y del aceite en las almazaras, o de diversas industrias químicas y alimentarias en general.

10 El objeto de la invención es, por tanto, proporcionar un nuevo método que permite realizar de forma eficaz la depuración de aguas residuales de diversa naturaleza, y que está formado por distintas etapas, basadas en la sedimentación natural o inducida, y en la oxidación de la materia orgánica, ajuste del pH y filtración, obteniéndose un agua depurada que cumple con los parámetros requeridos para que pueda ser empleada el riego o en procesos, sin que ello plantee
15 ningún tipo de problema o inconveniente de tipo medioambiental.

Antecedentes de la invención

20 El cultivo del olivo y consecuentemente la obtención de aceite de oliva tiene una extraordinaria importancia económico-social en toda la cuenca mediterránea y especialmente en aquellos países como España donde de su producción depende un numero importante de personas de zonas donde el olivo es un monocultivo. Así en España existen del orden de 1700 almazaras autorizadas de las que 850 están en Andalucía, zona de máxima concentración olivarera y producción de aceite del mundo. En España se produjeron la pasada campaña del orden de 1.400.000 Toneladas de aceite de las que más del 60% se obtuvieron en Andalucía. La mayoría de la almazaras trabajan con sistemas modernos
25 de centrifugación o elaboración denominados de “dos fases o salidas” en las que se obtiene aceite por un lado y por otro, una mezcla de sólidos (pulpa, piel y hueso) y agua de vegetación denominada “alpeorujo”. El aceite se somete entonces a un “lavado” para eliminar impurezas, en una centrífuga vertical con agua en la que se obtiene aceite limpio y agua corriente de agua residual.

30 Paralelamente, la olivicultura intensiva necesita utilizar elevadas cantidades y diversidad de productos fitosanitarios, para el control de plagas y enfermedades, de los que algunos restos pueden quedar en las aceitunas que entran en proceso. Es por ello que para eliminar el polvo, tierra, suciedad en general y quizás alguno de estos restos de productos, las aceitunas se someten a lavados en máquinas lavadoras antes de ser molturadas y procesadas, generándose entonces otra corriente de agua residual.

35 Por tanto en el proceso de elaboración de aceite de oliva se generan dos corrientes bien diferenciadas de aguas residuales, la del lavado de aceite o aguas de centrifugas verticales y la procedente de las lavadoras de aceitunas, con composición diferente desde un punto de vista cualitativo y cuantitativo.

40 En el siguiente esquema se representa el proceso de elaboración anteriormente descrito, en el que a partir de las aceitunas recogidas, y sometidas a diferentes procesos de lavado, molturación y batido, y centrifugados, se obtiene el aceite terminado, quedando como productos residuales las aguas de lavado de las aceitunas y el aceite.

45

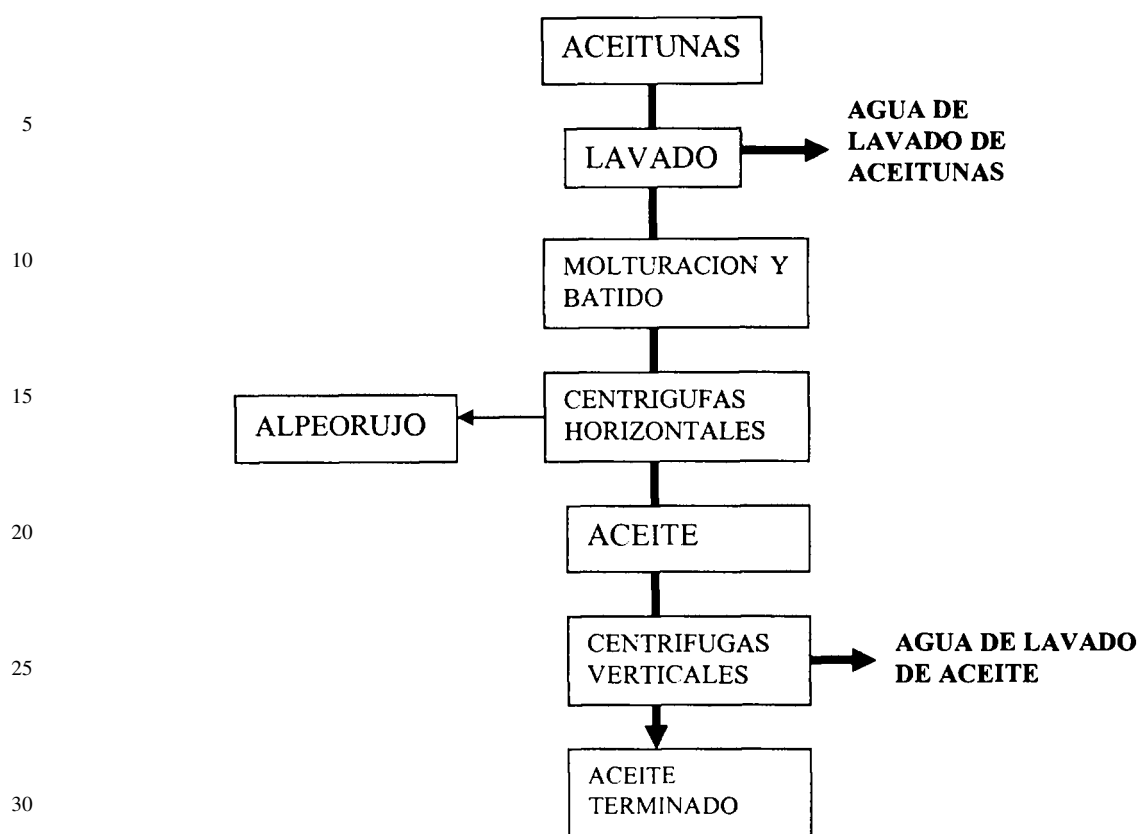
(Esquema pasa a página siguiente)

50

55

60

65



Las aguas residuales producidas hasta hace poco tiempo eran almacenadas en balsas de evaporación o utilizadas para riego del propio olivar sin que se generaran problemas salvo casos puntuales, no obstante consideraciones de respeto medioambiental y disposiciones de las autoridades de las Cuencas Hidrográficas han restringido dicho uso, limitando la concentración de sustancias del agua y el número y caudal de riegos/año. Hectárea, así como estableciendo la segregación de los vertidos, lo que obliga inexcusablemente a la depuración de las mismas con vistas al riego o en el mejor de los casos a su reutilización en el proceso. Es muy probable que en el horizonte de años inmediatos se obligue al vertido cero, lo que acentuaría esta circunstancia.

Las aguas mas concentradas resultan ser las de lavado de aceite con una concentración de materia orgánica expresada como DQO comprendida entre las 5.000 y 10.000 ppm, DBO de 1.500-3.000, sólidos suspendidos en cantidad variable y pH 5,1-5,8.

Las aguas de lavado de aceitunas presentan una DQO comprendida entre 1.000 y 6.000, DBO entre 500-1900, sólidos suspendidos entre 100 y 1000 ppm y pH entre 4,5 y 5,9.

Las causas de la variación en la concentración se deben a motivos muy diversos, labores culturales, variedad de la aceituna, procedencia del suelo o del árbol, climatología, etc. Pero es evidente la necesidad de procesos que permitan la depuración de dichas aguas, en los que se elimine la materia orgánica existente.

Descripción de la invención

El procedimiento para la depuración de aguas residuales, tanto procedentes de almazaras como de industrias químicas o alimentarias o con cualquier otro origen, que pueden resultar contaminantes por presentar una media carga orgánica, que la invención propone resuelve de forma plenamente satisfactoria la problemática anteriormente expuesta en los diferentes aspectos comentados. Se trata de un método basado en una sedimentación natural o inducida para eliminar los posibles sólidos en suspensión en el agua, en la oxidación de la materia orgánica, ajuste del pH y empleo de floculantes seguido de una decantación y filtración final.

La etapa de oxidación de la materia orgánica puede realizarse por vía heterogénea, empleando oxidantes enérgicos sólidos, tipo permanganato potásico; o bien se puede realizar la oxidación por vía homogénea, utilizando para ello oxidantes líquidos tipo peróxido de hidrógeno, catalizados por iones metálicos de un metal con el Fe, ferrosos o férricos, en forma de compuestos solubles a concentración adecuada, o producidos en el seno de la reacción por electrólisis de hierro, o bien inmovilizando el catalizador en un soporte orgánico tipo carbón activo o inorgánico tipo arcillas o compuestos silíceos.

ES 2 282 043 B1

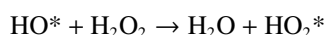
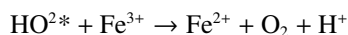
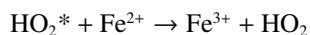
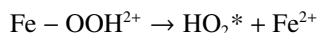
Las aplicaciones del permanganato en el tratamiento de agua se materializan en la eliminación del hierro y manganeso fundamentalmente, pero también es posible la eliminación de sulfhídrico, fenoles y otros compuestos orgánicos, así como la eliminación de olores y sabores, como algicida se emplea tanto en las estaciones de tratamiento de aguas como en los lagos y embalses, no produce trihalometanos, e incluso reduce los precursores de éstos y contribuye a la coagulación, ya que el producto residual de la reacción de oxidación del permanganato, el dióxido de manganeso, es una sustancia insoluble e inerte.

De forma más concreta, el procedimiento objeto de la invención consiste en tratar las aguas a depurar siguiendo una serie de fases o procesos hasta que puedan ser reutilizadas en riegos o en los procesos de donde provienen. La alimentación de las aguas puede ser independiente, es decir tal cual se presentan, o mezcladas entre sí, o bien diluidas de forma apropiada hasta conseguir una DQO adecuada para el sistema. A continuación se someten a la acción de la reacción del permanganato de potasio u otro metal en dilución. Esta operación se mantiene durante el tiempo necesario para se lleve a cabo la oxidación de la materia orgánica, normalmente comprendido entre dos y tres horas.

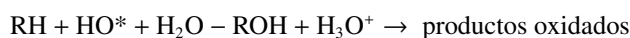
Transcurrido este tiempo se someten a un ajuste de pH con un agente alcalino, hidróxido de sodio o de calcio u otro agente alcalino hasta alcanzar pH más o menos básico, obteniéndose la precipitación del dióxido de manganeso, con o sin adición de agentes floculantes, y un agua sobrenadante que se lleva a filtración, utilizándose para ello filtros de arena silíceo, tierra de diatomeas, kieselgur, carbón activo o materia orgánica o mezcladas entre sí, y en operaciones de filtración sucesivas o en paralelo, resultando un agua con una DQO reducida del orden del 90% de la de partida, con parámetros adecuados para su utilización para su uso en riego.

Si la oxidación se realiza empleando oxidantes homogéneos, por vía catalítica, está basada en la reacción de Fenton (peróxido de hidrógeno en presencia de sales ferrosas) utilizado en la descomposición de compuestos de origen orgánico (ácidos tartárico y málico) e inorgánicos a nivel de laboratorio. Incluso, utilizando efluentes de diferentes fuentes como por ejemplo de la industria química como refinerías, industria textil, cosmética y alimentaria. El proceso se basa en la formación de distintos agentes oxidantes de tipo radicalario, como radicales hidroxilo OH* capaces de degradar la contaminación en las aguas residuales por oxidación. A diferencia de la propia reacción de Fenton en este caso se utilizan sales férricas.

La secuencia de reacciones que previsiblemente pueden tener lugar, a pH ácido, en forma de reacción autocatalítica, se indica a continuación:



Si la materia orgánica se representa por RH, la oxidación tiene lugar según esta otra reacción:



Opcionalmente el agua tratada puede ser sometida a un tratamiento de tipo terciario, como ultrafiltración, ósmosis inversa u otros procesos de membrana, intercambio iónico o electrodiálisis a fin de eliminar los restos de materia orgánica e iones presentes para conseguir de esta forma un agua con los parámetros adecuados para su reutilización en los distintos procesos.

Descripción de los dibujos

Para complementar la descripción que se está realizando y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características del invento, de acuerdo con un ejemplo preferente de realización práctica del mismo, se acompaña como parte integrante de dicha descripción, un juego de dibujos en donde con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado lo siguiente:

La figura 1.- Muestra una representación esquemática del procedimiento para la depuración de aguas residuales con media carga orgánica que la invención propone, en el que la oxidación de la materia orgánica se realiza por vía heterogénea con permanganato potásico.

La figura 2.- Muestra otra representación esquemática del proceso de la invención similar a la anterior, pero en el que la oxidación se realiza por vía homogénea con un agente oxidante líquido y con la ayuda de un catalizador que facilite la reacción.

Realización preferente de la invención

5 A la vista de las figuras reseñadas, puede observarse como el procedimiento para la depuración de aguas residuales que la invención propone está formado por una serie de etapas o procesos que permiten depurar las aguas residuales procedentes por ejemplo del lavado de aceituna o del lavado de aceite en almazaras, de industrias químicas, industria alimentaria, etc., que contienen una carga media de materia orgánica, obteniéndose tras finalizar el procedimiento un agua depurada que puede ser empleada para el riego o bien reutilizada en los diversos procesos.

10 Las aguas de lavado (1) o aguas residuales en general, pueden incorporarse al proceso tal cual se obtiene o bien son diluidas inicialmente hasta conseguir una DQO adecuada, entonces se introducen en un tanque de oxidación (2) donde se va a provocar la oxidación de la materia orgánica. Esta fase de oxidación puede realizarse de dos formas, empleando oxidantes heterogéneos enérgicos sólidos (3) como permanganato potásico, tal y como se ha representado en la figura 1, o bien siguiendo la vía homogénea representada en la figura 2, en la que la oxidación de la materia orgánica se produce mediante la adición al tanque de oxidación (2) de un agente oxidante líquido (4), como el peróxido de hidrógeno, junto con un catalizador (5) de iones metálicos de un metal como el Fe. Dicho proceso de oxidación de la materia orgánica requiere de un tiempo de reacción de dos o tres horas.

20 La siguiente etapa se lleva a cabo en un tanque de neutralización (6), y consiste en un ajuste del pH por medio de un agente alcalino (7), tal como hidróxido de sodio o de calcio, hasta alcanzar un pH más o menos básico. El control del pH es importante para el buen desarrollo del procedimiento que se describe.

25 En este tanque de neutralización también se pueden añadir agentes floculantes o coagulantes (8), obteniéndose la precipitación de dióxido de manganeso o hidróxido sódico, según el caso, que es separado en un decantador (9) que permite la separación de los sólidos del líquido y por tanto la retirada de los sólidos cremosos o lodos (10) que se han formado, mientras que queda un agua sobrenadante que es sometida a un proceso de filtración (11), para obtener así un agua (12) con una DQO en un 90% por ciento más baja al valor de inicial, y con parámetros adecuados que permiten su uso para el riego.

30 Para la etapa de filtración (11) se utilizan filtros de arena silíceas, tierra de diatomeas, kieselgur, carbón activo o bien biomasa orgánica residual, que pueden emplearse de forma independiente o bien como una mezcla de distintos materiales, y en operaciones de filtración sucesivas o en paralelo.

35 Si el agua así filtrada se somete a otro tratamiento adicional tipo terciario, no representado en las figuras, como puede ser la ultrafiltración, osmosis inversa u otros procesos basados en el empleo de membranas, intercambio iónico o electrodiálisis, se consigue eliminar restos de materia orgánica e iones presentes, obteniéndose un agua con parámetros adecuados para su reutilización en el proceso.

40 En un caso concreto, el agua residual presenta un pH inicial de 5,67 y una DQO de 3,8 g O₂/l, dicho agua es sometida al proceso de oxidación con permanganato potásico durante un tiempo de 3 horas, de forma que se obtiene un agua tratada con una DQO de 0,86 g O₂/l, siguiendo con el procedimiento de la invención, se ajusta el pH se produce la coagulación y se somete a filtración, tal y como se ha descrito anteriormente, obteniéndose de esta forma un agua depurada con una DQO final de 0,4 g O₂/l.

45 Partiendo de aguas de lavado de aceituna o de aceite de las almazaras, o una mezcla de ambas, que constituyen un agua residual con una DQO inicial del orden de 4000 ppm y con un pH de 5, y tras ser sometidas al proceso de depuración descrito por la invención, se obtiene agua con una DQO del orden de 350 ppm, exentas de sólidos suspendidos y con un pH próximo a 7. Dichas aguas depuradas cumplen los parámetros actualmente exigidos para su utilización en riego.

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la depuración de aguas residuales, tales como aguas de lavado de aceituna y aceite de almazaras, y otras aguas residuales procedentes de la industria química y alimentaria en general, que presentan media carga orgánica, **caracterizado** porque consiste en someter dichas aguas residuales (1) a un proceso de oxidación química de la materia orgánica (2), seguido de su neutralización por medio del ajuste del pH (6) con un agente básico (7), y adición de floculantes (8) para provocar la precipitación de sólidos que se decantan (10), finalizando el proceso con una filtración (11).

10 2. Procedimiento para la depuración de aguas residuales, según reivindicación 1ª, **caracterizado** porque la oxidación de la materia orgánica (2) se lleva a cabo por vía heterogénea, con el empleo de oxidantes enérgicos (3).

15 3. Procedimiento para la depuración de aguas residuales, según reivindicación 1ª, **caracterizado** porque la oxidación de la materia orgánica (2) se lleva a cabo por vía homogénea, utilizando oxidantes líquidos (4), catalizados por iones metálicos (5).

20 4. Procedimiento para la depuración de aguas residuales, según reivindicación 2ª, **caracterizado** porque el oxidante (3) empleado es permanganato potásico o de otros metales.

25 5. Procedimiento para la depuración de aguas residuales, según reivindicación 2ª, **caracterizado** porque el agente oxidante (4) es peróxido de hidrógeno con catalizadores (5) de iones de hierro, ferrosos o férricos, en forma de compuestos solubles a concentración adecuada, o producidos en el seno de la reacción por electrólisis de hierro, o bien inmovilizando el catalizador en un soporte orgánico tipo carbón activo o inorgánico tipo arcillas o compuestos silíceos.

30 6. Procedimiento para la depuración de aguas residuales, según reivindicación 1ª, **caracterizado** porque la alimentación de las aguas residuales (1) al proceso de oxidación (2), se puede hacer de forma independiente, tal cual se generan, o mezcladas entre sí, o bien diluidas con la DQO apropiada al proceso.

35 7. Procedimiento para la depuración de aguas residuales, según reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la filtración (11) se lleva a cabo sobre filtros de arena silíceo, kieselgur, tierra de diatomeas, carbón activo o biomasa orgánica residual de forma independiente o en mezclas de dichas sustancias, y en operaciones de filtración sucesivas o en paralelo.

40 8. Procedimiento para la depuración de aguas residuales, según reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque opcionalmente, tras el proceso de filtrado (11) y para eliminar posibles restos de materia orgánica se realiza un tratamiento de tipo terciario como ultrafiltración, ósmosis inversa u otros procesos de membrana, intercambio de ión o electrodiálisis.

45

50

55

60

65

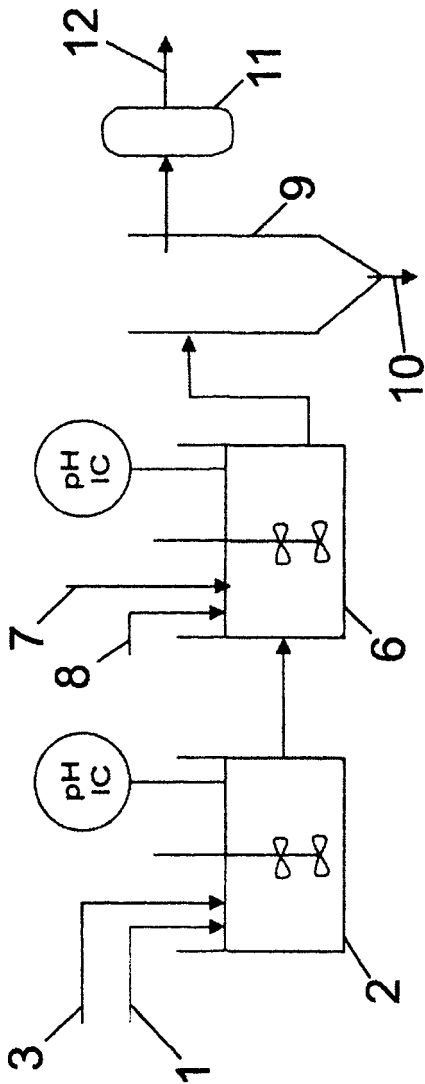


FIG. 1

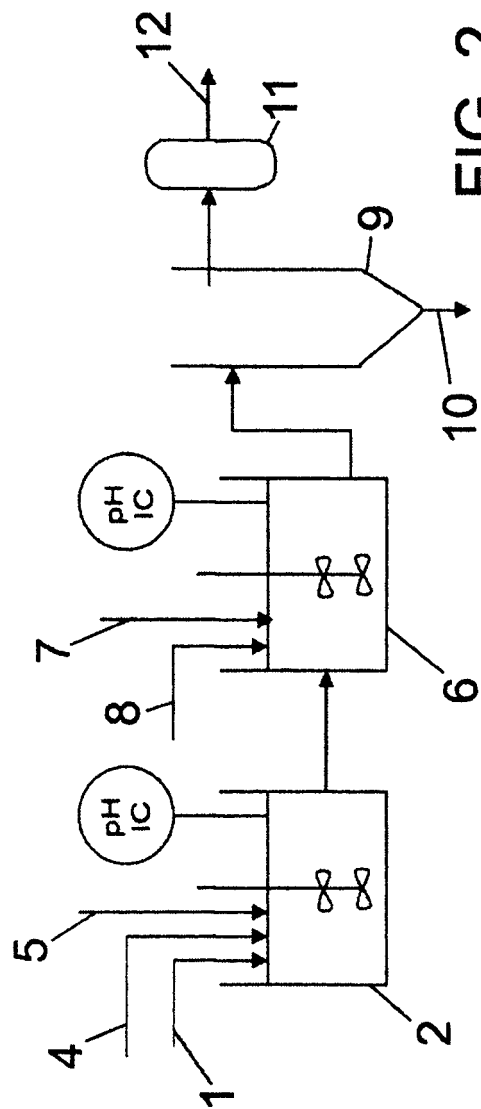


FIG. 2



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 282 043

② Nº de solicitud: 200600808

③ Fecha de presentación de la solicitud: 28.03.2006

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: C02F 1/72 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	EP 1157972 A1 (APOSTOLOS) 28.11.2001, resumen; reivindicaciones 1-4; figura 1.	1,3,5-8
X	SU 712397 A (VUKHIN E COAL CHEM) 30.01.1980, resumen. BASE DE DATOS WPI en EPOQUE.	2,4
A	WO 2005019118 A1 (FMC FORET) 03.03.2005, resumen.	1-8

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

19.07.2007

Examinador

M. Ojanguren Fernández

Página

1/1