

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 096**

51 Int. Cl.:

C02F 1/66 (2006.01)

E21C 41/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08804223 .9**

96 Fecha de presentación: **15.09.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2188220**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.05.2010**

54 Título: **Procedimiento para aumentar el valor del pH de aguas ácidas**

30 Prioridad:
13.09.2007 DE 102007043751
27.11.2007 DE 102007057414

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.06.2012

73 Titular/es:
RHEINKALK GMBH
AM KALKSTEIN 1
42489 WÜLFRAETH, DE

72 Inventor/es:
PUST, Christopher;
SCHOLZ, Günter;
HONIG, Helma y
KÖNIG, Wolfgang

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 382 096 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para aumentar el valor del pH de aguas ácidas

5 La invención se refiere a un procedimiento para aumentar el valor del pH de aguas ácidas mediante incorporación de agentes de neutralización. De forma particular la invención se refiere a un procedimiento para aumentar el valor del pH de lagos residuales de explotaciones a cielo abierto con un volumen de agua de más de 500.000 m³.

10 Regiones en las se promovió la explotación minera a cielo abierto se ven frecuentemente afectadas durante décadas por las consecuencias tras la interrupción de las actividades mineras. Tras elevación del nivel freático general del agua subterránea, esta fluye de nuevo apareciendo como aguas superficiales en las escombreras abandonadas de la explotación. De forma particular debido a la descomposición de piritas en explotaciones a cielo abierto estas escombreras se enriquecen frecuentemente con un potencial ácido elevado. Esto conduce a la acidificación de los lagos residuales de la minería a cielo abierto que presentan como consecuencia frecuentemente valores de pH menores de 3. También pueden acidificarse lagos residuales de minería a cielo abierto neutros o ya neutralizados si fluye agua subterránea desde las escombreras ácidas.

15 Mediante inundación con agua superficial se puede contrarrestar fundamentalmente la acidificación, ya que esta presenta un potencial de neutralización determinado. Con elevados índices de acidez o con inundación de lagos de explotaciones a cielo abierto llenos ya parcialmente con aguas de superficie ácidas el potencial de neutralización baja del agua de superficie no es suficiente para la neutralización. Como consecuencia los lagos permanecen en su estado ácido.

20 Se conoce neutralizar agua ácida puntualmente, por ejemplo, en la salida de un lago mediante alcalinización. La alcalinización se lleva a cabo a este respecto normalmente en plantas de depuración de aguas de infiltración (GWR). Sin embargo el lago propiamente se mantiene igualmente en su estado acidificado y como consecuencia no se puede explotar económica y turísticamente.

25 Se conocen adicionalmente los denominados procedimientos en lago como se describen, por ejemplo, en el documento DE 19961243. En este procedimiento se resuspenden las cenizas de central térmica que se obtienen de la combustión de lignito para neutralizar en el lago la capacidad ácida presente. Sin embargo este procedimiento no se puede usar si están presentes cenizas antiguas en las aguas. Además la actividad y la fluencia de las cenizas usadas son comparativamente bajas.

30 El documento DE 10304009 describe un procedimiento para aumentar la calidad del agua de aguas estacadas ácidas a cielo abierto, en el que se consigue con uso de la técnica del procedimiento en lago, de inyector y mixto así como agentes de neutralización de partícula fina y una técnica de distribución ingeniosa un grado de efectividad alto de los agentes de neutralización usados. Solo con una buena mezcla del agente de neutralización y una buena distribución en el lago no se pueden optimizar los grados de efectividad en la reacción de la masa.

35 Los documentos DE 4124073 A1 y WO 02/016272 A1 describen igualmente procedimientos para el tratamiento de aguas ácidas. La aplicación de los procedimientos ahí descritos con grandes cantidades de agua, como se dan en los lagos de las minas a cielo abierto, requieren sin embargo un gasto técnico y económico desproporcionadamente elevado.

40 También a partir del documento DE 102006001920 A1 se conoce un procedimiento para la mejora de la calidad del agua de aguas ácidas. En este procedimiento se usa en una primera etapa de tratamiento con un valor del pH bajo una sustancia de uso que contiene calcio o calcio/magnesio y una segunda etapa con sosa cáustica a un valor de pH mayor. En este procedimiento se requieren en conjunto elevados costes de producción.

A.J. GELDEHHUYS, J.P. MAREE, M- DE BEER, y P- HLABELA: "An integrated limestone/lime process for partial sulphate removal" THE JOURNAL OF THE SOUTH AFRICAN INSTITUYE OF MINING AND METALLURGY, 2003, páginas 345-354, XP002506592 describe un procedimiento para aumentar el valor del pH de un agua residual con uso de cal y cal apagada.

45 La presente invención se basa en el objetivo de proporcionar un procedimiento para aumentar el valor del pH de aguas con un valor del pH de menos de 4,5, en el que el agente de neutralización se use de modo que su capacidad como base se aproveche de forma óptima. De este modo se deberían minimizar los costes de tratamiento de aguas.

50 Este objetivo se consigue de acuerdo con la invención mediante un procedimiento para aumentar el valor del pH de un agua con un valor del pH de menos de 4,5 mediante incorporación del agente de neutralización, realizándose el aumento del valor del pH en al menos dos etapas, de modo que a valores del pH inferiores a 4,5 se incorpora un primer agente de neutralización con una conductividad final como máximo de 100 µS/cm, y tras alcanzar un valor del pH de al menos 4,5, se incorpora al agua un segundo agente de neutralización en forma de materiales derivados de la cal con una conductividad final por encima de 100 µS/cm, determinándose la conductividad final de los agentes de neutralización como la conductividad de una suspensión o solución acuosa de agente de neutralización en equilibrio de solución a 25° C con un contenido en agente de neutralización de 0,015% en peso, e incorporándose el agente de neutralización en el agua a valores de pH por debajo de 4,5 en forma de una suspensión con una concentración

55

de 2 a 15% en peso y a valores del pH de al menos 4,5 en forma de una suspensión con una concentración de 0,05 a 2% en peso

5 El procedimiento de acuerdo con la invención se caracteriza porque los agentes de neutralización usados se seleccionan e incorporan en función del estado real respectivo del valor del pH del agua que se tiene que tratar. De forma particular son de uso a valores del pH inferiores a 4,5 agentes de neutralización con una conductividad final como máximo de 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$, preferiblemente como máximo de 70 $\mu\text{S}/\text{cm}$, aún más preferiblemente como máximo de 40 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y de forma particular como máximo de 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$ mientras que a valores del pH de al menos 4,5 son de uso agentes de neutralización con una conductividad final superior a 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$, preferiblemente superior a 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$, aún más preferiblemente superior a 300 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y de forma particular superior a 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

10 Con el término agente de neutralización se entiende de acuerdo con la invención un compuesto químico que presenta una determinada fuerza de base y tiene la posibilidad de aumentar el valor del pH de un agua ácida.

Con el término conductividad final del agente de neutralización se entiende de acuerdo con la invención la conductividad de una suspensión o solución acuosa de agente de neutralización a 25° C con un contenido en agente de neutralización de 0,015% en peso, que se encuentra en equilibrio de solución.

15 Si se añade un compuesto químico al agua, entonces en función de factores como entalpía de solución, tamaño de partícula, temperatura etc. se disuelve una proporción definida del compuesto. De este modo aumenta la conductividad de la solución. Después de un determinado tiempo aparece un equilibrio en solución. Este equilibrio se caracteriza porque por unidad de tiempo entran en solución la misma cantidad de partículas que abandonan la solución. Si se establece el equilibrio de solución no tiene lugar aumento adicional alguno de la conductividad de la solución en cuestión. De acuerdo con la invención se alcanza la conductividad final cuando la conductividad no cambia en más de 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ en un minuto. La conductividad alcanzada en el estado de equilibrio representa por tanto la conductividad final de acuerdo con la invención de la solución observada en las condiciones seleccionadas.

20 Para la definición de la conductividad final de acuerdo con la invención se seleccionaron las siguientes condiciones. Se arranca con suspensiones de agentes de neutralización con una concentración en masa de 1 g de sólido en 100 ml de volumen de muestra. De estas suspensiones se añaden 1,5 ml a agua desionizada aclimatada a 25° C (100 ml) y se espera hasta la aparición del equilibrio en solución. Las suspensiones contenidas a este respecto presentan un contenido en agentes de neutralización de 0,015% en peso. Para la aceleración del establecimiento del equilibrio se pueden agitar los componentes en suspensión. El equilibrio de solución se caracteriza porque la conductividad medida no cambia en más de 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ en un minuto. La conductividad medida en este momento en las condiciones dadas anteriormente representa la conductividad final del agente de neutralización, como se entiende de acuerdo con la invención.

25 Se ha encontrado de forma sorprendente que agentes de neutralización con conductividades finales bajas consiguen con bajos valores del pH efectivamente claramente mayores que con valores de pH altos. De forma particular se ha encontrado que agentes de neutralización con una conductividad final como máximo de 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a valores de pH inferiores a 4,5 presentan un grado de efectividad claramente mayor que a valores de pH mayores. Este hecho hace que el uso del procedimiento de acuerdo con la invención sea en al menos dos etapas, usándose en la primera etapa el agente de neutralización a valores del pH bajos con conductividades finales comparativamente bajas. Esta forma de proceder es por tanto ventajosa, ya que los agentes de neutralización con bajas conductividades finales son normalmente de menor coste que los agentes de neutralización con conductividades finales mayores. Sobre todo a valores del pH de al menos 4,5 en los que la reactividad del agente de neutralización se relaja con conductividades finales bajas, se usan los agentes de neutralización de alto coste con conductividades finales mayores.

30 Por tanto de acuerdo con la invención se aprovecha para alcanzar un valor del pH de 4,5 agentes de neutralización de bajo coste, que presentan con estos valores de pH un grado de efectividad sorprendentemente alto. Por el contrario se tienen en cuenta ya con valores del pH mayores agentes de neutralización más caros con una mayor actividad. Por tanto se evidencia en definitiva que el procedimiento de acuerdo con la invención es efectivo y en consecuencia eficiente en costes.

35 El procedimiento de acuerdo con la invención es especialmente económico en el tratamiento de aguas ácidas con un volumen de agua elevado como por ejemplo un volumen de agua de más de 500 000 m³, ya que aquí se tienen que usar grandes cantidades de agente de neutralización.

40 El valor del pH del agua que se tiene que tratar se puede aumentar con el procedimiento de acuerdo con la invención a distintos valores. Preferiblemente se aumenta el valor del pH a un valor de al menos 5, de forma particular de al menos 6.

45 El procedimiento de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo mediante adición del agente de neutralización al agua como un todo (procedimiento en lago) o también puntualmente, por ejemplo en el desagüe del lago. Es especialmente adecuado sin embargo la realización como procedimiento en lago ya que de esta forma se aprovecha la efectividad y eficiencia en costes del procedimiento de acuerdo con la invención especialmente bien.

El agente de neutralización se puede aplicar de las formas más diversas en el agua. Se consiguen resultados sorprendentes si el agente de neutralización se incorpora en forma de una suspensión, preferiblemente de una suspensión acuosa al agua.

5 Se llevaron a cabo series de ensayos prácticos en los que se estudió el grado de efectividad de los agentes de neutralización usados en suspensiones de distinta concentración con variación del valor del pH. A este respecto se ha comprobado de forma sorprendente que a valores del pH de más de 4,5 se reduce el grado de efectividad del agente de neutralización cuando la suspensión contiene más de 2 por ciento en peso de agente de neutralización. Esta reducción del grado de efectividad está relacionada con un aumento de la cantidad de uso de producto y por lo tanto con costes crecientes.

10 Por este motivo es especialmente preferido de acuerdo con la invención realizar el aumento del valor del pH de modo que el agente de neutralización se incorpore a valores del pH inferiores a 4,5 en forma de una suspensión con una concentración de 2 a 15% en peso, preferiblemente de 5 a 10% en peso de agente de neutralización y a valores del pH de al menos 4,5 en forma de una suspensión con una concentración de 0,05 a 2% en peso, preferiblemente de 0,1 a 1% en peso de agente de neutralización. En esta forma de realización se aprovecha de forma óptima el potencial de neutralización presente del agente de neutralización usado en función del estado real del valor del pH del agua que se va a tratar. Esto conduce a un aumento adicional de la eficiencia del procedimiento de acuerdo con la invención.

20 Con un valor del pH inferior a 4,5 se pueden usar de acuerdo con la invención los materiales más diversos como agentes de neutralización, en tanto estos materiales sean básicos y presenten una conductividad final como máximo de 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Preferiblemente se usan de acuerdo con la invención materiales derivados de la cal y en concreto de forma particular creta, cal, lodo de caliza, carbocal, dolomita semicalcinada, grava dolomítica y/o dolomita pulverizada. Estos materiales son preferidos de acuerdo con la invención ya que son de coste especialmente bajo.

25 Con un valor del pH de al menos 4,5 se pueden usar igualmente de acuerdo con la invención los materiales más diversos, en tanto sean básicos y presenten una conductividad final de al menos 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Preferiblemente se usan de acuerdo con la invención materiales derivados de la cal y en concreto de forma particular cal viva, cal apagada, cal viva disuelta, grava dolomítica, cal viva dolomítica y/o cal dolomítica apagada. Estos materiales se prefieren por tanto a valores de pH de al menos 4,5, ya que presentan una actividad elevada.

30 Además de la conductividad final también juega un importante papel la afinidad en solución de los agentes de neutralización usados. Es especialmente ventajoso que a bajos valores del pH los agentes de neutralización se usen con una afinidad en solución baja. Estos agentes de neutralización son normalmente de bajo coste como tales con una afinidad en solución elevada. Por tanto esta forma de realización es especialmente eficiente en costes. Con mayores valores del pH es por el contrario ventajoso usar agentes de neutralización con mayores afinidades en solución. La velocidad de solución de compuestos básicos se reduce normalmente con valor de pH creciente. Por tanto con el uso de agentes de neutralización que presentan una afinidad en solución baja se da con altos valores del pH el riesgo de que estos tengan que reaccionar no completamente, bajen al fondo del agua y por tanto no participen en el proceso de neutralización.

35 Las pruebas prácticas han demostrado que el procedimiento de acuerdo con la invención es especialmente efectivo si se usan con un valor del pH del agua inferior a 4,5 agentes de neutralización que presenten una afinidad en solución, medida como consumo de ácido sulfúrico en una valoración estacionaria del valor del pH de 0,5 g de agente de neutralización en 100 ml de agua desionizada a 20° C, mediante 0,5 mol/l de ácido sulfúrico a un valor del pH de 6 y una duración de 30 minutos, inferior a 6,5 ml, preferiblemente inferior a 5 ml y de forma particular inferior a 2 ml.

40 Las valoraciones estacionarias del valor del pH es un procedimiento convencional para la determinación de la cinética de neutralización de sustancias básicas. La sustancia cuya afinidad en solución se debe determinar se dispone a temperatura ambiente como suspensión con agitación. A esta suspensión se gotea un ácido a una velocidad tal que el valor del pH se ajusta estacionariamente hasta un valor de pH previamente establecido. Después de los mismos periodos de tiempos los compuestos con una afinidad en solución mayor presentan un mayor consumo de ácido que aquellos con una menor afinidad en solución. Esto se atribuye a que con compuestos con una mayor afinidad en solución entra en solución una mayor cantidad de base por unidad de tiempo y se encuentra ahí disponible para la neutralización del ácido goteado.

45 La afinidad en solución como se entiende en el sentido del procedimiento de acuerdo con la invención, se refiere al consumo en ml de ácido sulfúrico 0,5 mol/l que se puede incorporar a una suspensión de 0,5 g de agente de neutralización en 100 ml de agua desionizada en un vaso de precipitados de 250 ml (ancho) en el periodo de 30 minutos sin que el valor del pH de la suspensión quede por debajo de 6, mientras que la suspensión se agita a 20° C ($\pm 2^\circ \text{C}$) con un agitador magnético y una barra magnética de aproximadamente 30 mm de longitud y aproximadamente 7 mm de diámetro con un número de revoluciones de 800 revoluciones/minuto. Según la forma de realización preferida citada anteriormente de la invención a valores del pH del agua menores de 4,5 se usan preferiblemente aquellos agentes de neutralización cuya afinidad en solución, medida como consumo de ácido sulfúrico según el procedimiento anteriormente descrito, es menor de 6,5 ml, preferiblemente menor de 5 ml, y de forma particular menor de 2 ml.

A valores del pH del agua de al menos 4,5 se usan por el contrario preferiblemente aquellos agentes de neutralización cuya afinidad en solución, medida como consumo de ácido sulfúrico según el procedimiento anteriormente descrito, es al menos 6,5 ml, preferiblemente más de 8 ml, y de forma particular más de 10 ml.

5 Según una forma de realización preferida adicional de la invención se usan como agentes de neutralización a valores del pH del agua menores de 4,5, materiales derivados de la cal con una distribución de tamaño de partícula D50 de más de 7,4 μm , preferiblemente de más de 9, y de forma particular de más de 11 μm . Los materiales derivados de la cal con una distribución de tamaño de partícula semejante se caracterizan porque la mitad de las partículas contenidas en ellos presentan un diámetro de menos de 7,4. Debido a la mayor superficie estos materiales poseen con un valor D50 menor una mayor capacidad de reacción y por lo tanto una mayor afinidad en
10 solución que materiales de igual tipo que presenten un valor D50 mayor.

En consecuencia, materiales derivados de cal con una distribución de tamaño de partícula D50 menor de 7,4 μm , preferiblemente menor de 5 μm , y de forma particular menor de 3 μm son según la invención agentes de neutralización especialmente adecuados a valores del pH del agua de al menos 4,5.

A continuación se aclara con mayor detalle la invención mediante tres ejemplos de realización.

15 La tabla 1 muestra los análisis de los agentes de neutralización usados en los ejemplos de realización.

Tabla 1

	Cal apagada	Cal dolomítica 1	Cal dolomítica apagada 1	Lechada de cal 1 (al 20%)	Lechada de cal 2 (al 45%)	Cal dolomítica apagada 2	Cenizas	Dolomita semicalcinada	Dolomita pulverizada	Cal dolomítica 2	Creta	Cal pulverizada
CaO	72,8	53,09	45,01	73,5	72,9	92,66	49,57	38,87	29,75	60,00	50,43	54,69
MgO	0,74	38,92	31,81	0,6	0,6	30,68	1,91	26,08	21,5	32,74	0,45	0,50
SiO ₂	3,30	1,78	1,65	0,4		7,17	10,6	0,08	0,77	2,97	6,36	0,85
SO ₃	0,16	0,17	0,37	0,2		0,12	25,65	0,01	0,03	0,53	0,09	0,047
Fe ₂ O ₃	0,33	0,82	0,93	0,1		3,42	4,00	0,28	0,2	0,89	0,39	0,11
Al ₂ O ₃	0,25	0,70	0,78	0,1		2,8	4,95	0,05	0,30	0,99	1,36	0,21
Mn ₂ O ₃	0,03	0,14	0,21			0,24	0,06	0,11	0,06	0,03	0,04	0,04
K ₂ O	0,08	0,06	0,02			0,62	0,15	0,01	0,02	0,12	0,21	0,06
Cl	n.d.	0,06	0,08			0,02	0,07	0,02	0,01	0,05	0,00	n.d.
CO ₂	2,36	3,98	1,47			3,27	n.d.	33,72	n.d.	0,78	40,08 (calculado)	43,58 (calculado)
GLV	22,11	4,24	19,04	24,8	25,3	12,27	3,02	39,38	47,16	1,70	40,53	n.d.
Suma	99,80	99,98	99,90	74,9	73,5	100,00	99,98	99,89	99,86	100,00	99,86	99,99

La tabla 2 muestra la distribución de tamaños de partícula de los agentes de neutralización usados en los ejemplos de realización

Tabla 2

Tamaño de partícula en μm	D10%	D50%	D90%	D97%	D100%	Sv m ² /cm ³
Lechada de cal 1 (20%)	0,9	2,6	6,7	9,9	21,0	3,1
Lechada de cal 2 (45%)	0,9	2,8	8,5	14,6	51,0	2,9
Cal apagada	1,1	6,7	56,6	82,5	123,0	1,9
Lechada de cal dolomítica 1 (30%)	1,8	7,6	34,5	102,1	206,0	1,3
Cal dolomítica apagada 1	1,5	7,4	27,5	51,5	103,0	1,6
Cal dolomítica apagada 2 molida	1,2	8,5	72,2	98,9	147,0	1,7
Cenizas	2,5	20,3	97,7	135,1	206,0	0,9
Dolomita semicalcinada	47,5	174,2	314,3	379,9	515,0	0,1
Dolomita pulverizada	2,7	16,2	102,1	163,9	246,0	0,9
Cal dolomítica 2	2,1	17,4	60,6	80,5	103,3	1,1
Creta	0,8	2,6	7,6	12,1	30,0	3,1
Cal pulverizada	1,5	8,9	28,4	47,8	103,0	1,5

En la figura 1 se muestra la distribución total Q3% en función de los tamaños de partícula.

5 **Ejemplo 1: determinación de la conductividad de lechada de cal y cal apagada**

1. Finalidad y campo de aplicación

El procedimiento sirve para la determinación de la conductividad de compuestos básicos como lechada de cal y cal apagada. Estos sirven de forma particular para la determinación de la conductividad final así como de la reactividad (velocidad de solución) de productos de lechada de cal así como de cales apagadas.

10 **2. Fundamento del procedimiento**

La reactividad de la lechada de cal y cal apagada se pueden definir de forma conveniente mediante su velocidad de solución. Esto se puede obtener mediante procedimientos conductométricos. El ensayo de reactividad descrito a continuación se basa en el cambio rápido de la conductividad tras dosificación de una lechada de cal o una suspensión de cal apagada como consecuencia del aumento de la concentración de iones, provocada por la solución del hidróxido de calcio. Como resultado se obtienen las conductividades finales de acuerdo con la invención de sustancias básicas como lechada de cal y cal apagada así como tiempos en los que entran en solución porciones características del sólido.

15 **3. Equipos**

3.1 Conductómetro con campo de medida regulable (por ejemplo, de 0 a 2 mS/cm).

20 3.2 Células de medida de la conductividad con electrodos de Pt no revestidos y no platinados.

El pretratamiento de los electrodos se lleva a cabo conforme a las indicaciones del fabricante del equipo.

3.3 Equipo informático con software adecuado para el registro de datos.

3.4 Recipiente de medida de 150 ml con camisa termostática y con una cubierta, que está provista con aperturas para las células de medida, los agitadores propulsores, la salida de gas y la introducción de muestras.

25 3.5 Termostato.

3.6 Agitador de hélice o agitador magnético adecuado.

3.7 Pipeta (1,5 ml) con dispositivo de dosificación.

4. Reactivos

4.1 Solución de cloruro de potasio, $c(\text{KCl}) = 0,01 \text{ mol/l}$.

4.2 Solución de cloruro de potasio, $\omega(\text{KCl}) = 3 \%$.

4.3 Agua, desionizada sin CO_2 .

5 4.4 Nitrógeno, N_2 .

5. Procedimiento de medida

5.1 Proceso de medida

5.1.1 Preparación del equipo

10 Debido a que los electrodos de platino de lavado libre, no revestidos cambian sus características con uso repetido, debió comenzarse cada serie de medidas determinando la constante de célula de los electrodos con solución de cloruro de potasio (4.1). Los electrodos se deberían disponer en el recipiente de medida de modo que las superficies de electrodos sean paralelas a la dirección del movimiento del agua.

15 Debido a que la velocidad de solución rápida de lechadas de cal o cales apagadas solubles depende de distintos factores como tipo de agitador, velocidad de agitador, dimensiones del recipiente y posición de células de medidas y posición del dosificador, es importante definir el equipo de medida con datos de rendimiento técnicos de medida (tiempo de homogenización).

5.1.2 Determinación del tiempo de homogenización

20 En el recipiente para muestras se disponen 100 ml de agua (4.3) y se acondiciona térmicamente a 25°C . El recipiente se lava durante la medida con nitrógeno para impedir una absorción de CO_2 perjudicial. Con agitador en funcionamiento, con el mayor número de revoluciones posible, pero sin formación de trombos demasiado fuerte, y tras comienzo del registro de valores de medida se dosifican 1,5 ml de solución de KCl (4.2) con la pipeta (3.7) en el agua dispuesta.

5.1.3 Determinación de la velocidad de solución

25 Para comenzar se determina en muestras de lechada de cal la sustancia seca, ya que para la medida se ajusta la suspensión con una concentración en masa de 1 g de sólido en 100 ml de volumen de muestra. Para la preparación de esta suspensión se toma un volumen de lechada de cal equivalente a este contenido en sólidos y se rellena hasta 100 ml. Se prepara a partir de las cales apagadas una suspensión con una concentración en masa de 1 g/100 ml. Se dejan reposar las muestras durante aproximadamente 30 minutos (humectación completa de las superficies de hidrato). Se dosifican 1,5 ml de las muestras lo más rápidamente posible en el recipiente para muestra en agua
30 acondicionada térmicamente a 25°C (4.3) (100 ml).

5.2 Evaluación

5.2.1 Comprobación del punto de partida a $t=0$ y definición de la conductividad final

35 El cambio de conductividad medida se registra en función del tiempo. A este respecto la curva obtenida se debe representar hasta conseguir la conductividad máxima. Para lechada de cal finalmente dispersa, de alta reactividad, es suficiente por norma general un registro de valores de medida durante 2 minutos, registrándose un valor cada 0,1 s. El tiempo de inicio ($t = 0$) se fija para el primer valor de medida en el que cambia la conductividad en más de $20 \mu\text{S}/(\text{cm} \cdot 0,1 \text{ s})$.

40 La conductividad final $a_{e_{\max}}$ se alcanza cuando la conductividad no cambia más de $1 \mu\text{S}/\text{cm}$ en 1 minuto. Se calcula $a_{e_{\max}}$ como valor medio de los valores de medida a partir de la consecución de la capacidad final durante un intervalo de tiempo de 1 minuto.

El tiempo de homogenización (conductividad final $a_{e_{\max}}$ de la solución de KCl (4.2)) debe ser $< 2,5 \text{ s}$.

5.2.2 Lectura de los tiempos de solución y declaración de resultados

Para la medida de las muestras de cal se indican los tiempos de solución en segundos para los se consigue el 63, 80, 90 y 95 % de la conductividad máxima. Las conductividades a_e (x%) se calculan según la siguiente ecuación.

$$45 \quad a_e (x\%) = a_{e_{\max}} / 100$$

A partir de las curvas de conductividad-tiempo se deducen los tiempos de solución t (x%) correspondientes.

6. Epílogo

5 Se pueden usar también otros dispositivos de medida descritos en el párrafo 3. A este respecto se debe asegurar que se considera el tiempo de homogenización comprobado en el párrafo 5.2.1. Para la determinación del tiempo de homogenización se debe seleccionar el volumen de dosificación de modo que se alcance la conductividad final $(900 \pm 50) \mu\text{S/cm}$. Este volumen de dosificación debe contribuir a la medida de las muestras.

Ejemplo 2: determinación de las conductividades finales de los agentes de neutralización estudiados

Para determinar las conductividades finales de los agentes de neutralización estudiados se procede como se describe en el ejemplo 1.

10 Los resultados se representan en la figura 2 y tabla 3. Se muestra que las conductividades de las soluciones de agentes de neutralización aumentan en primer lugar fuertemente y se aproximan luego tangencialmente a un valor de la conductividad final. Los agentes de neutralización caliza pulverizada, dolomita semicalcinada, dolomita pulverizada y creta presentan conductividades finales por debajo de $100 \mu\text{S/cm}$.

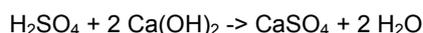
Tabla 3

Conversión tras s	Lechada de cal (KIV) 1 20%	Lechada de cal (KM) 2 45%	Cal apagada (KH)	Lechada de cal (KM) Cal dolomítica (DMK) 1 30%	Cal dolomítica apagada (DMKH) 1	Cal dolomítica apagada (DMKH) 2a	Cal dolomítica apagada (DMKH) 2b	Cal dolomítica apagada (DMKH) 2 molida	Cenizas	Dolomita semicalcinada	Dolomita pulverizada (DMSM)	Cal dolomítica (DMK) 2	Creta	Cal pulverizada (KSM)
63%	0,8	0,9	3,0	2,9	1,7	2,9	0,5	1,5	7,2	n.d.	n.d.	9,0	n.d.	n.d.
80%	1,1	1,5	14,1	9,4	3,6	70,8	71,2	17,5	50,4	n.d.	n.d.	27,9	n.d.	n.d.
90%	1,5	2,7	34,6	19,3	7,9	208,5	191,9	121,4	160,1	n.d.	n.d.	74,0	n.d.	n.d.
95%	1,9	4,5	59,7	32,1	16,9	418,9	330,5	403,8	352,8	n.d.	n.d.	172,2	n.d.	n.d.
100%	7,8	38,0	285,1	392,8	116,1	1189,4	1085,0	1198,2	1199,9	>1800	>1800	1781,0	n.d.	n.d.
Conductividad final [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	928	939	787	540	512	234	202	356	335	54	10	717	32	32

Ejemplo 3: determinación de la afinidad en solución de los agentes de neutralización mediante valoración estacionaria del valor del pH

- 5 En el ejemplo 3 se determina la cinética de neutralización de los distintos agentes de neutralización en medio ácido mediante valoración estacionaria del valor de pH con ácido sulfúrico a un valor del pH de 6. Se disponen 0,5 g del agente de neutralización respectivo en 100 ml de agua desionizada en un vaso de precipitados de 250 ml (ancho) a 25° C con agitación con un agitador magnético y una barra magnética de 30 mm de longitud y aproximadamente 7 mm de diámetro con una velocidad de agitación de 800 revoluciones por minuto y se añade gota a gota ácido sulfúrico 0,5 molar a una velocidad tal que el valor del pH se ajusta estacionariamente a 6. Se comprueba la cantidad de ácido sulfúrico que se puede añadir en el periodo de 30 minutos sin que se supere un valor del pH de 6, y da una medida para la afinidad en solución de los agentes de neutralización estudiados en medio ácido.

El consumo teórico de ácido sulfúrico se encuentra para la reacción:



en 13,7 ml.

- 15 La tabla 4 da el consumo de ácido sulfúrico en ml después de 30 minutos para los agentes de neutralización usados. Se demuestra que los distintos productos presentan un consumo distinto de ácido sulfúrico. Los agentes de neutralización con una elevada reactividad conducen a un consumo de ácido sulfúrico mayor que los productos con menor reactividad.

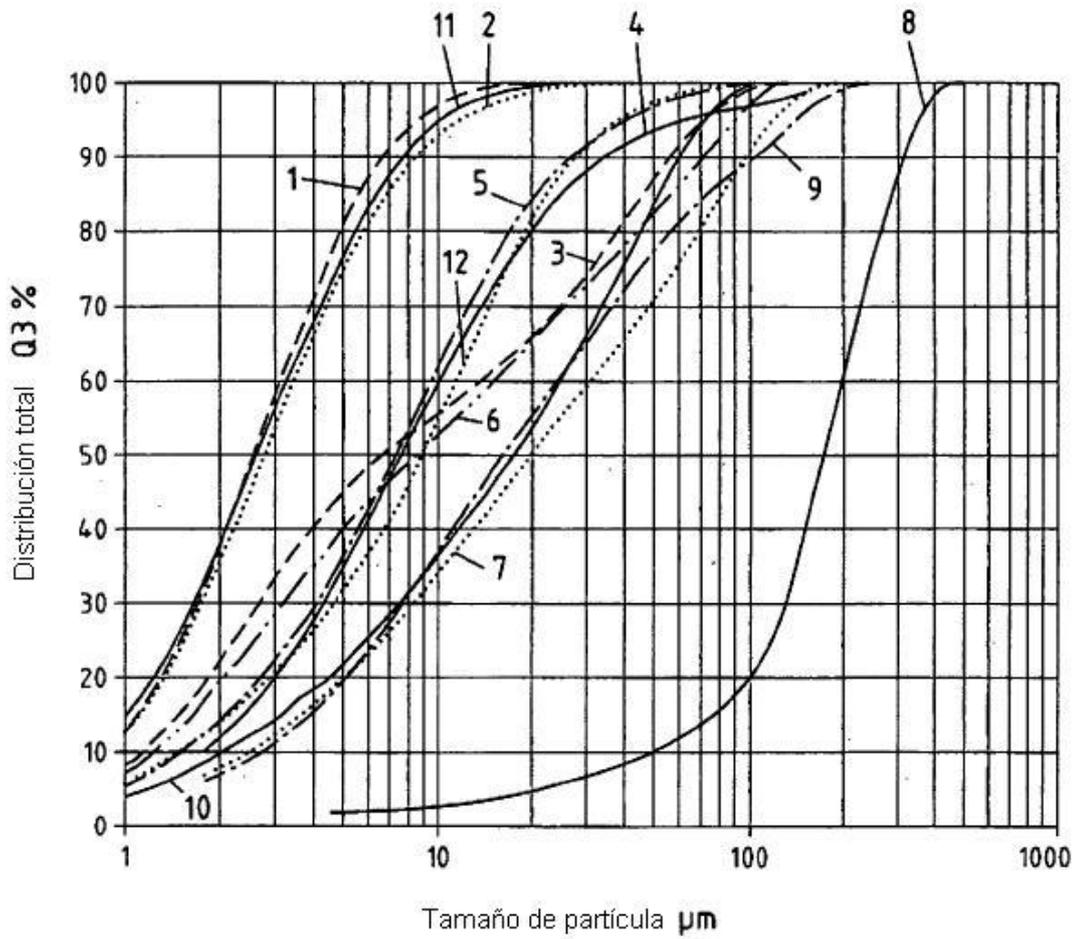
Tabla 4

	Producto	Valor del partida del pH	Consumo de H ₂ SO ₄ en ml después de 30 minutos
1	Lechada de cal 1 (20%)	12,6	13,7
2	Lechada de cal 2 (45%)	12,5	13,6
3	Cal apagada	12,6	12,2
4	Lechada de cal dolomítica 1 (30%)	12,6	14,0
5	Cal dolomítica apagada 1	12,6	13,5
6	Cal dolomítica apagada 2a	12,3	6,8
7	Cal dolomítica apagada 2b	12,3	6,5
8	Cal dolomítica apagada 2 molida	12,3	9,1
9	Cenizas	12,3	4,5
10	NaOH 50%	13,0	12,7
11	Dolomita semicalcinada	11,0	2,1
12	Dolomita pulverizada	9,6	0,7
13	Cal dolomítica	12,2	8,3
14	Creta	9,9	7,6
15	Caliza pulverizada	9,8	4,3

20

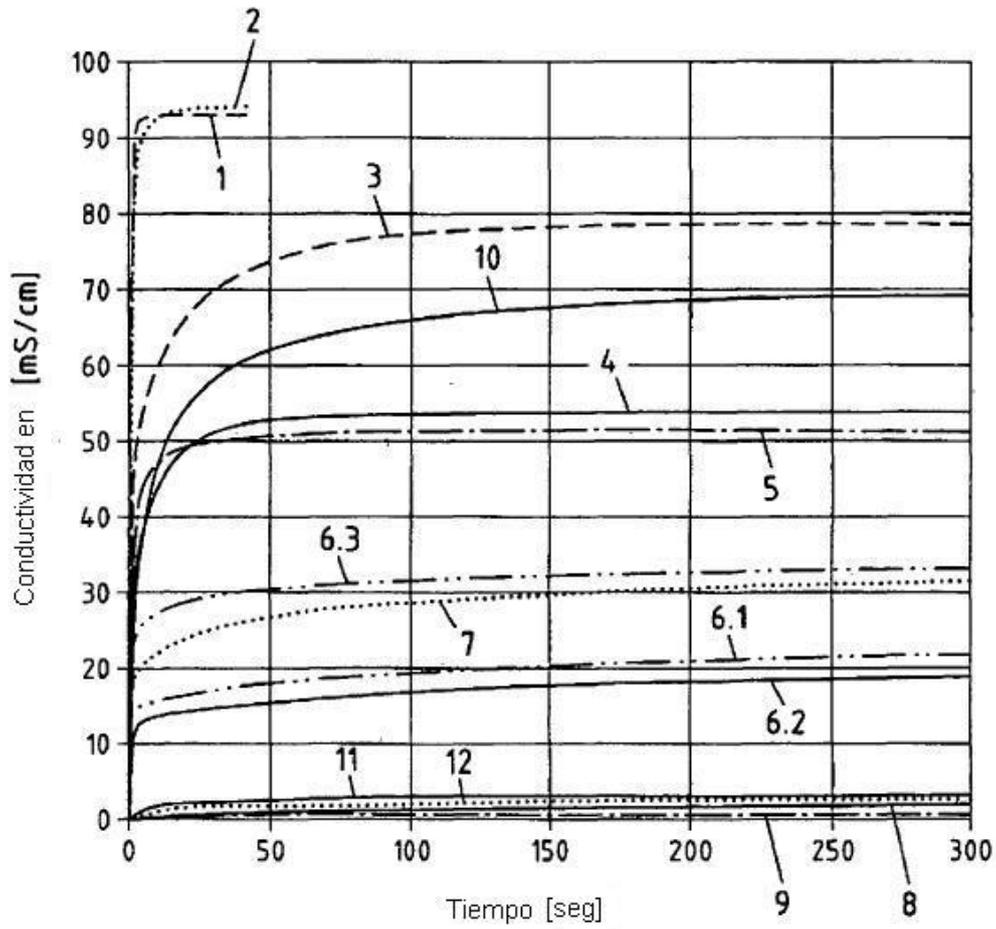
REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para aumentar el valor del pH de un agua con un valor de pH inferior a 4,5 mediante incorporación de agente de neutralización, caracterizado porque el aumento del valor del pH se lleva a cabo en al menos dos etapas, de modo que a valores del pH inferiores a 4,5 se incorpora un primer agente de neutralización con una conductividad final como máximo de 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$, y tras alcanzar un valor del pH de al menos 4,5, se incorpora al agua un segundo agente de neutralización en forma de materiales derivados de la cal con una conductividad final por encima de 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$, determinándose la conductividad final de los agentes de neutralización como la conductividad de una suspensión o solución acuosa de agente de neutralización en equilibrio de solución a 25° C con un contenido en agente de neutralización de 0,015% en peso, e incorporándose el agente de neutralización en el agua a valores de pH por debajo de 4,5 en forma de una suspensión con una concentración de 2 a 15% en peso y a valores del pH de al menos 4,5 en forma de una suspensión con una concentración de 0,05 a 2% en peso.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se aumenta el valor del pH de un agua con un volumen de agua de más de 500.000 m^3 .
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el valor del pH del agua aumenta a un valor de al menos 5, preferiblemente de al menos 6.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el procedimiento se lleva a cabo como procedimiento en lago.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el agente de neutralización se incorpora en forma de una suspensión al agua.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque como agentes de neutralización se usan materiales derivados de la cal con una conductividad final como máximo de 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$, preferiblemente creta, cal, lodo de caliza, carbocal, dolomita semicalcinada y/o dolomita pulverizada.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se usa como agente de neutralización con una conductividad final superior a 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$, cal viva, cal apagada, cal viva disuelta, dolomita semicalcinada y/o cal dolomítica apagada.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque a valores de pH del agua por debajo de 4,5 se usa un agente de neutralización con una afinidad en solución, medida como consumo de ácido sulfúrico en una valoración estacionaria del valor del pH de 0,5 g de agente de neutralización en 100 ml de agua desionizada a 20° C, mediante 0,5 mol/l de ácido sulfúrico con un valor del pH de 6 y una duración de 30 minutos de menos de 6,5 ml, preferiblemente de menos de 5 ml, y de forma particular de menos de 2 ml.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque a valores de pH del agua de al menos 1,5 se usa un agente de neutralización con una afinidad en solución, medida como consumo de ácido sulfúrico en una valoración estacionaria del valor del pH de 0,5 g de agente de neutralización en 100 ml de agua desionizada a 20° C, mediante 0,5 mol/l de ácido sulfúrico con un valor del pH de 6 y una duración de 30 minutos superior a 6,5 ml, preferiblemente superior a 8 ml, y de forma particular superior a 10 ml.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque a valores de pH del agua inferiores a 1,5 se usan materiales derivados de la cal con una distribución de tamaño de partícula D50 de al menos 7,4 μm , preferiblemente superior a 9 μm , y de forma particular superior a 11 μm .
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque a valores de pH del agua de al menos 4,5 se usan materiales derivados de la cal con una distribución de tamaño de partícula D50 inferior a 7,4 μm , preferiblemente inferior a 5 μm , y de forma particular inferior a 3 μm .



- 1 - Lechada de cal 1
- 2 - Lechada de cal 2
- 3 - Cal apagada
- 4 - Lechada de cal dolomítica 1
- 5 - Cal dolomítica apagada 1
- 6 - Cal dolomítica apagada 2 molida
- 7 - Cenizas
- 8 - Dolomita semicalcinada
- 9 - Dolomita pulverizada
- 10 - Cal dolomítica 2
- 11 - Creta
- 12 - Caliza pulverizada

Fig.1



- 1 - Lechada de cal 1
- 2 - Lechada de cal 2
- 3 - Cal apagada
- 4 - Lechada de cal dolomítica 1
- 5 - Cal dolomítica apagada 1
- · — · — 6.1 - Cal dolomítica apagada 2a
- 6.2 - Cal dolomítica apagada 2b
- · — · — 6.3 - Cal dolomítica apagada 2 molida
- 7 - Cenizas
- 8 - Dolomita semicalcinada
- 9 - Dolomita pulverizada
- 10 - Cal dolomítica 2
- 11 - Creta
- 12 - Caliza pulverizada

Fig.2