

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 542 005**

51 Int. Cl.:

C02F 1/52 (2006.01)

C02F 1/66 (2006.01)

C02F 101/20 (2006.01)

C02F 101/22 (2006.01)

C02F 103/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.10.2011 E 11776431 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.06.2015 EP 2632858**

54 Título: **Método para purificación de agua residual procedente de un proceso de tratamiento de escoria de acero inoxidable**

30 Prioridad:

28.10.2010 EP 10189163

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

29.07.2015

73 Titular/es:

RECOVAL BELGIUM (100.0%)

Rue du Dria, 46

6240 Farciennes, BE

72 Inventor/es:

NGUYEN, EVELYNE y

VAN MECHELEN, DIRK

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 542 005 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

Método para purificación de agua residual procedente de un proceso de tratamiento de escoria de acero inoxidable

La presente invención se refiere a un método para purificación de agua residual de tal modo que su contenido de cromo y molibdeno se reduce, reduciéndose el contenido de cromo a una concentración que es inferior a 0,5 mg/l y el contenido de molibdeno a una concentración que es inferior a 4 mg/l, siendo el agua residual agua residual procedente de un proceso de tratamiento de escoria de acero inoxidable en el que la escoria de acero inoxidable se pone en contacto con agua, en particular para neutralizar el contenido de cal libre en ella, produciéndose con ello dicha agua residual. El agua residual así obtenida tiene un pH inicial mayor que 10, en particular mayor que 11 y más particularmente mayor que 11,5. La misma contiene cromo, que incluye entre 0,5 y 5 mg/l de cromo trivalente (Cr (III)), y adicionalmente entre 0,5 y 10 mg/l de molibdeno. Usualmente, la misma contiene también entre 200 y 2500 mg/l de cloruro. Durante el proceso de purificación, el contenido de cromo y usualmente también el contenido de molibdeno tiene que reducirse a fin de poder descargar el agua residual purificada. Para reducir los contenidos de cromo y molibdeno, se añade al agua residual un catión metálico trivalente, y se deja co-precipitar con dichos cromo y molibdeno por reducción del pH del agua residual para formar un precipitado que se separa al menos parcialmente del agua residual.

El acero inoxidable está constituido por hierro y contiene adicionalmente cromo y, dependiendo del tipo de acero inoxidable, también níquel y a menudo molibdeno. Durante la producción de acero inoxidable, se genera una escoria que comprende principalmente silicatos de calcio y adicionalmente también metales pesados tales como cromo, níquel y molibdeno. La escoria comprende adicionalmente partículas de acero inoxidable de diferentes tamaños y una pequeña cantidad de cal libre.

Después de separarse del acero inoxidable fundido, la escoria líquida de acero inoxidable se vierte en grandes fosos en los que se deja enfriar la misma, parcialmente por pulverización de agua sobre la escoria de acero caliente. Con objeto de regenerar las partículas valiosas de acero inoxidable que están contenidas en la escoria, la escoria solidificada se machaca o incluso se tritura en partículas más pequeñas de las cuales pueden separarse las partículas de acero inoxidable. Esto puede hacerse por selección a mano, técnicas de separación magnética, etc. Como se expone en EP 1.312.415, puede utilizarse también un proceso de cribado húmedo para separar las partículas de escoria machacadas que tienen un contenido relativamente alto de acero inoxidable de aquellas partículas que contienen menos partículas de acero inoxidable. Este proceso de separación se lleva a cabo en un baño de agua y está basado en una diferencia en la densidad de las partículas de escoria.

Dependiendo de su tamaño, las partículas de escoria de acero inoxidable pueden reutilizarse como agregados de grano grueso o fino en la producción de hormigón o asfalto (hormigón bituminoso). Después de una molienda fina, las partículas más finas pueden utilizarse también como carga en asfalto (= hormigón bituminoso) o en hormigón. Un problema con los aglomerados de escoria es que los mismos contienen todavía inclusiones de cal libre que pueden comenzar a hincharse y causar con ello grietas en el asfalto u hormigón. Como se expone en EP 1.146.022, este problema puede resolverse poniendo las partículas de escoria de acero inoxidable machacadas en contacto con agua a fin de neutralizar la cal libre presente en ellas. Esto puede hacerse sumergiendo las partículas de escoria de acero inoxidable en agua, pero preferiblemente se realiza por pulverización de agua sobre la escoria de acero inoxidable. El agua de neutralización se recoge y se reutiliza. Teniendo en cuenta la gran área requerida para este proceso de neutralización de la cal libre, los agregados de escoria de acero inoxidable se tratan al aire libre. Como resultado de ello, en los periodos lluviosos, se recoge más agua que necesita ser almacenada o incluso desechada. Un problema a este respecto es que, por el contacto repetido con la escoria de acero inoxidable, el pH de esta agua de proceso se ha elevado a un valor de pH de 11 o incluso mayor (usualmente mayor que 11,5 o incluso mayor que 12) por lo que se requiere un tratamiento con ácido para cumplir los estándares de descarga (en Bélgica, el estándar de descarga para el pH del agua residual es que este pH debe estar dentro de un intervalo de 6,5 a 9). Además, el agua de proceso contiene metales pesados, en particular cromo y molibdeno, cuyos contenidos exceden a menudo de los estándares de descarga. En Bélgica, el estándar general de descarga para cromo (cromo total, es decir Cr(III) y Cr(VI)) es 0,05 mg/l, pero para la industria del acero este estándar de descarga ha sido aumentado hasta 0,5 mg/l. El estándar de descarga para molibdeno se ha aumentado para la industria del acero en Bélgica hasta 4 mg/l. Otros países tendrán estándares de descarga similares. Existen también estándares de descarga, sea estándares generales o estándares específicos estipulados en las autorizaciones de operación individuales, para aniones menos peligrosos, tales como cloruros y sulfatos, que contribuyen a la carga de sal del agua residual. Estos aniones pueden estar presentes como tales en el agua residual o pueden haberse añadido a la misma cuando se reduce el pH del agua residual fuertemente alcalina por medio de ácidos tales como ácido clorhídrico y ácido sulfúrico.

US 7.390.416 da a conocer un método para separación de metales pesados que incluyen cromo y molibdeno a partir de aguas residuales que pueden tener un pH en el intervalo de 6 a 12, pero que tienen típicamente un pH en el intervalo de 8 a 10. En un primer paso, se añade sulfato de aluminio (alumbre) en una concentración de aproximadamente 0,15 a 1,0%, de tal modo que se proporcionan entre 8,8 y 58,5 milimoles/l de iones aluminio trivalentes en el agua residual y de tal modo que el pH del agua residual se reduce a un pH de aproximadamente 3,5 a 6. Subsiguientemente, el pH se eleva de nuevo por la adición de una solución básica que proporciona hidroxilo

hasta un valor de pH comprendido entre 8 y 10, y se añade un complejo de sulfuro de hierro. A tales valores elevados de pH, precipitan diferentes sulfuros metálicos. En un tercer paso, el pH del agua residual se reduce de nuevo a aproximadamente 3,2 a 3,7 por adición de un ácido tal como ácido fosfórico, sulfúrico o nítrico y se añade un agente floculante al agua residual en cantidad suficiente para precipitar los metales. El lodo de precipitado se

5 deja decantar y se separa del sobrenadante. El pH del sobrenadante se aumenta luego nuevamente por medio de una solución básica que aporta hidroxilo de tal modo que pueda descargarse el mismo.

Por este método, pueden conseguirse eficiencias muy altas de separación de metales pesados. Un inconveniente es, sin embargo, que cuando el agua residual es muy alcalina, es necesario añadir una cantidad relativamente grande de ácidos y bases para los pasos sucesivos de aumento y reducción del pH, dando como resultado un

10 aumento considerable en la carga de sales del agua residual (que puede ser superior a ciertos estándares de descarga, en particular en cuanto al contenido de cloruro y sulfato del agua residual). Además, se genera una cantidad muy grande de lodo por la cantidad relativamente grande de sulfato de aluminio. El proceso es adicionalmente muy costoso como resultado de la gran cantidad de sulfato de aluminio que tiene que utilizarse y como resultado del uso de aditivos tales como los ácidos y bases, y especialmente también los compuestos sulfuro

15 requeridos. El proceso de purificación es también muy complejo y requiere por tanto una instalación costosa.

Un método de purificación en el que se utilizan menos pasos de ajuste del pH y que no requiere sulfuro alguno se da a conocer en JP 2000-117265. Esta Solicitud de Patente Japonesa describe únicamente las deficiencias de separación de molibdeno que pueden alcanzarse por medio de cloruro de hierro trivalente (FeCl_3). En los resultados de tests comparativos, únicamente pudo alcanzarse un 50% de separación de molibdeno a un pH de 7 por co-

20 precipitación con 100 mg/l de FeCl_3 . Para aumentar esta eficiencia de separación, el FeCl_3 se hacía precipitar primeramente a un pH de 7 y el lodo obtenido ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) se añadía al agua residual para alcanzar un contenido de sólidos suspendidos mayor que 1000 mg/l, preferiblemente mayor que 3000 mg/l (lo que corresponde a más de 9,3, preferiblemente más de 28 milimoles/l de átomos de hierro trivalentes en el agua residual) de tal modo que el contenido de molibdeno puede ser adsorbido en este $\text{Fe}(\text{OH})_3$. El molibdeno contenido en el agua residual se co-

25 precipita luego con hierro trivalente, y se adsorbe en los sólidos suspendidos en $\text{Fe}(\text{OH})_3$, añadiendo al agua residual por mg/l de molibdeno contenido en el agua residual entre 0,5 y 1 mg/l de iones férricos, en la forma de FeCl_3 , y ajustando el pH de la misma a un valor de pH entre 4 y 8. En los ejemplos, se añadieron aproximadamente 0,4 milimoles/l de iones hierro trivalentes en la forma de FeCl_3 y el pH se ajustó a pH 5 ó 7. Para poder alcanzar una eficiencia elevada de separación, o para poder reducir el contenido de molibdeno a una concentración inferior a 0,7

30 mg/l, este proceso tenía que repetirse tres veces.

Por tanto, un inconveniente de este proceso de purificación es, que tiene que añadirse y separarse de nuevo del agua residual una gran cantidad de lodo de hierro trivalente y que, a pesar de la presencia de una can cantidad de hierro trivalente en el agua residual, la separación de molibdeno es muy pequeña, por lo que el proceso tiene que

35 repetirse tres veces. Además, esta Solicitud de Patente Japonesa no enseña nada en cuanto a la eficiencia de separación del cromo trivalente cuando el agua residual contuviera también cromo.

Un objeto de la presente invención es por tanto proporcionar un nuevo método que permita separar a la vez cromo trivalente y molibdeno con una eficiencia de separación suficientemente alta a partir de agua residual altamente alcalina sin tener que proporcionar grandes cantidades de hierro trivalente en el agua residual, sin tener que repetir

40 varias veces el proceso de purificación, sin tener que añadir sulfuro al agua residual, y sin tener que reducir y aumentar el pH del agua residual más de una vez.

A este fin, el método conforme a la presente invención se caracteriza por que dicho catión metálico trivalente es hierro trivalente que se añade al agua residual en la forma de al menos una sal férrica soluble en agua a fin de proporcionar entre 1 y 5 milimoles/l de átomos de hierro trivalente en dicha agua residual y por que el método comprende los pasos sucesivos de:

45 - reducir el pH del agua residual desde dicho pH inicial a un valor de pH reducido dentro de un intervalo de 3,5 a 5,7 por adición de dicha al menos una sal férrica y al menos un ácido a dicha agua residual, obteniéndose una primera reducción de pH por la adición de dicha al menos una sal férrica y una segunda reducción de pH por la adición de dicho al menos un ácido, siendo la suma de las reducciones de pH primera y segunda igual a o difiriendo en menos de una unidad de pH de la diferencia entre dicho pH inicial y dicho valor de pH

50 reducido;

- dejar que dicho precipitado se forme dentro de dicho intervalo de pH;

- separar al menos parcialmente dicho precipitado del agua residual, separándose en particular el precipitado del agua residual en una proporción tal que el contenido de cromo del agua residual se reduce a una concentración menor que 0,5 mg/l y el contenido de molibdeno, cuando el contenido de molibdeno inicial era mayor que o igual a 4 mg/l, hasta una concentración inferior a 4 mg/l;

55

- añadir una sustancia alcalina al agua residual para aumentar el pH de la misma hasta un valor entre 6,5 y 9; y

- descargar el agua residual purificada.

Una ventaja importante de este método de purificación es que tanto el contenido de molibdeno como el de cromo del agua residual resultante del tratamiento de las escorias de acero inoxidable pueden reducirse considerablemente por co-precipitación del hierro trivalente (en particular hasta una concentración menor que 0,5 mg/l) por un solo paso de reducción del pH y sin el uso de sulfuros. De hecho, se ha encontrado que, con esta agua residual específica altamente alcalina, la eficiencia óptima de separación se sitúa dentro del intervalo de pH de 3,5 a 5,7, y esto no sólo para molibdeno sino sorprendentemente también para el cromo trivalente. Esto es sumamente sorprendente, dado que la mayoría de los documentos de la técnica anterior exponen un mayor intervalo de pH para la separación de cromo por co-precipitación con hierro trivalente. Puede hacerse por ejemplo referencia al documento de revisión de Robert W. Peters y Linda Shem: "Separation of heavy metals; removal from industrial waste and contaminated soil", que menciona más particularmente que la coagulación del sulfato férrico alcanzaba separaciones excelentes de Cr³⁺, superiores a 98%, a lo largo del intervalo de pH de 6,5 a 9,3.

En una realización preferida de la presente invención, no se añade cantidad alguna de sulfuro al agua residual. Además, antes de la separación de al menos parcialmente dicho precipitado del agua residual, preferiblemente no se añade sustancia alcalina alguna al agua residual, o sólo como máximo una cantidad tal de la misma que el pH del agua residual se eleva como máximo en una unidad de pH.

A pesar del alto pH inicial del agua residual, la carga de sal adicional debida a la reducción y aumento requeridos del pH puede mantenerse baja debido al hecho de que el pH se reduce una sola vez y se eleva también una sola vez. Además, tiene que añadirse únicamente una cantidad limitada de la sal férrica soluble reduciendo también así la carga de sal y adicionalmente la cantidad de lodo que se genera por el proceso de purificación. El mantenimiento bajo de la carga de sal adicional es importante teniendo en cuenta los estándares de descarga, especialmente dado que el agua residual contiene ya una gran cantidad de cloruros y en menor proporción de sulfatos.

En una realización ventajosa del método conforme a la presente invención, el ácido utilizado para reducir el pH del agua residual comprende dióxido de carbono gaseoso, que está contenido en un gas que comprende preferiblemente al menos 5% en peso, más preferiblemente al menos 10% en peso, de dióxido de carbono.

Debido al alto pH del agua residual, este dióxido de carbono gaseoso reacciona rápidamente con el agua residual de tal modo que el dióxido de carbono puede ser capturado eficientemente por el agua residual fuera del gas en el que está contenido el mismo. Este gas puede ser por ejemplo un gas de chimenea generado por una central eléctrica o puede ser también un gas residual producido por un horno de cemento en el que el clínker de cemento se produce con el uso de carbonatos. El proceso conforme a la invención puede así favorecer la reducción de las expulsiones de gas de invernadero.

En una realización preferida del método conforme a la presente invención, el pH reducido al que se forma el precipitado es mayor que 3,6, y preferiblemente mayor que 3,7, pero inferior a 5,3 y preferiblemente inferior a 4,8.

Se ha encontrado que dentro de este intervalo de pH preferido, se obtienen eficiencias óptimas de separación de cromo y molibdeno que hacen posible reducir el contenido de molibdeno hasta una concentración menor que 0,2 mg/l y el contenido de cromo hasta una concentración menor que 0,3 mg/l.

En una realización preferida adicional del método conforme a la presente invención, la sustancia alcalina que se utiliza para elevar el pH del agua purificada hasta un valor de pH comprendido entre 6,5 y 9 antes de la descarga del agua purificada, comprende agua residual no purificada, que se añade en una cantidad tal que el contenido de cromo de la mezcla de agua residual purificada y no purificada se mantiene por debajo de 0,5 mg/l, y el contenido de molibdeno de esta mezcla se mantiene por debajo de 4 mg/l.

La adición de agua residual no purificada es posible por el contenido suficientemente bajo de cromo y molibdeno del agua residual purificada. Esta realización tiene la ventaja de que la carga de sal de la mezcla se reduce.

En otra realización preferida del método conforme a la presente invención, la sustancia alcalina que se utiliza para aumentar el pH del agua purificada hasta un volumen de pH entre 6,5 y 9 antes de la descarga del agua purificada comprende cal, en particular lechada de cal.

La cal no añade aniones indeseables al agua residual. Además, los iones calcio añadidos al agua residual pueden precipitar como los iones sulfato contenidos en el agua residual (procedentes en particular de la sal de hierro trivalente (Fe₂(SO₄)₃) y/o del ácido (H₂SO₄) utilizados para reducir el valor de pH del agua residual) de tal modo que pueden utilizarse aquéllos para reducir el contenido de sulfato del agua residual.

Otras particularidades y ventajas de la invención resultarán evidentes a partir de la descripción que sigue de algunas realizaciones particulares del método conforme a la presente invención. En esta descripción se hace referencia a los dibujos, en donde:

La Figura 1 es una curva de titulación de una muestra de 50 ml de agua residual procedente de un proceso de tratamiento/neutralización de escoria de acero inoxidable titulado con ácido sulfúrico 1M.

La Figura 2 es un gráfico que muestra la concentración de Cr total en el agua residual y la concentración de Cr disuelto (después de filtración en un filtro de 0,45 µm) en función del pH.

- 5 La Figura 3 es un gráfico que muestra la concentración de Mo total en el agua residual y la concentración de Mo disuelto (después de filtración en un filtro de 0,45 µm) en función del pH.

La Figura 4 es un gráfico que muestra la reducción de pH (pH final) como resultado de la adición de 100 mg Fe³⁺/l (en la forma de Fe₂(SO₄)₃) para diferentes valores de pH obtenidos por la adición de ácido sulfúrico.

- 10 La Figura 5 es un gráfico que muestra la concentración de Mo después de co-precipitación con hidróxido de hierro (III) y filtración en un filtro de 0,45 µm en función del pH final obtenido añadiendo primeramente H₂SO₄ y luego Fe₂(SO₄)₃.

La Figura 6 es un gráfico que muestra la concentración de Cr después de co-precipitación con hidróxido de hierro (III) y filtración sobre un filtro de 0,45 µm en función del pH final obtenido añadiendo primeramente H₂SO₄ y luego Fe₂(SO₄)₃.

- 15 Las Figuras 7 y 8 son respectivamente análogas a la Figuras 5 y 6, pero el Fe₂(SO₄)₃ se ha añadido antes del H₂SO₄ en vez de después.

La Figura 9 es un gráfico que muestra la concentración de Cr en el sobrenadante después de co-precipitación con hidróxido de hierro (III) a un pH final de 3,77 en función del tiempo de decantación.

- 20 La Figura 10 es un gráfico que muestra la concentración de Mo en el sobrenadante después de co-precipitación con hidróxido de hierro (III) a un pH final de 3,77 en función del tiempo de decantación.

La presente invención se refiere en general a un nuevo método para purificación del agua residual generada durante el procesamiento de escoria de acero inoxidable. El acero inoxidable contiene principalmente hierro y adicionalmente al menos cromo y opcionalmente otros metales pesados tales como níquel y molibdeno. Durante la producción de acero inoxidable, se añaden al horno (en particular un horno de arco eléctrico) óxidos/carbonatos de calcio y magnesio (por ejemplo cal calcinada, calcita, dolomita y magnesita) para producir una escoria líquida encima del metal fundido. Esta escoria actúa como destino para las impurezas oxidadas. Después del proceso de fabricación del acero, la escoria se vierte en fosos y se deja enfriar. Para acelerar el proceso de enfriamiento, se pulveriza agua sobre la escoria caliente. Durante el proceso de enfriamiento, se forman fases amorfas y cristalinas diferentes, que incluyen silicatos de calcio.

- 25 Las piezas solidificadas de escoria de acero inoxidable se machacan para producir agregados finos o gruesos que pueden utilizarse en particular para producción de hormigón o asfalto (= hormigón bituminoso) (véase EP 0837043, que se incorpora en esta memoria por referencia). Como se expone en EP 2.160.367, las partículas de escoria de acero inoxidable machacadas pueden triturarse o molerse también ulteriormente o a un tamaño de partícula muy pequeño, en particular a un tamaño de partícula menor que 63 µm, por lo que las partículas de escoria de acero inoxidable trituradas pueden utilizarse como carga en hormigón (en particular hormigón autoconsolidante) o en asfalto. El machaqueo/trituración de la escoria de acero inoxidable permite recuperar la mayor cantidad posible del acero inoxidable valioso que está contenido en la escoria de acero inoxidable. Esto puede hacerse por selección a mano, técnicas de separación magnética, o técnicas de separación por densidad. Una técnica preferida de separación por densidad es la técnica de cribado húmedo que se da a conocer en EP 1.312.415. Esta Solicitud de Patente Europea se incorpora también aquí por referencia. En dicha técnica de cribado húmedo, las partículas de escoria de acero inoxidable se hacen flotar en agua de tal modo que las mismas pueden separarse basándose en su densidad.

- 30 La escoria reciente de acero inoxidable contiene todavía siempre algo de cal libre (es decir, CaO). Esta cal libre puede estar presente en la forma de inclusiones pequeñas o mayores en las partículas de escoria de acero inoxidable. Cuando se utiliza como agregado para hormigón o asfalto, es importante que esta cal libre se neutralice de tal manera que cuando las inclusiones de cal libre están en contacto con el agua, las mismas pueden comenzar a hincharse causando con ello grietas en el hormigón o asfalto. Para resolver este problema, las partículas de escoria de acero inoxidable machacadas/trituradas se ponen en contacto con agua a fin de neutralizar la cal libre contenida en ellas. Como se expone en EP 1.146.022, que se incorpora en esta memoria por referencia, esto puede hacerse por inmersión de las partículas de escoria de acero inoxidable en un baño de agua o por pulverización del agua sobre las partículas de escoria de acero inoxidable.

Debido a la puesta en contacto con las partículas de escoria de acero inoxidable, el pH del agua de neutralización aumenta y lo mismo ocurre con su contenido de metales pesados. El agua de neutralización se recoge por ello en uno o más depósitos y se reutiliza para el proceso de neutralización. Aunque parte de esta agua se evapora

también, existe un exceso de agua durante los periodos lluviosos. Como consecuencia, parte del agua de neutralización precisa ser descargada. Asimismo, el agua utilizada en la instalación de cribado húmedo precisa refrescarse de vez en cuando y necesita también por tanto ser descargada.

5 Un problema con la descarga de estas aguas residuales es su elevado pH así como la presencia de trazas de metales pesados. En particular, los niveles de Cr y Mo son a menudo superiores a los niveles legales de descarga. Las aguas de neutralización de la escoria de acero inoxidable contienen generalmente entre 0,5 y 5 mg/l de cromo trivalente y entre 0,5 y 10 mg/l de molibdeno. El agua residual contiene también una gran cantidad de aniones tales como sulfato y en particular aniones cloruro, estando generalmente presente el cloruro en una cantidad comprendida entre 200 y 2500 mg/l. La carga de sal del agua residual es por tanto demasiado alta, por lo que no está permitido
10 añadir una cantidad mucho mayor de aniones al agua residual. A pesar del hecho de que por contacto con el dióxido de carbono contenido en el aire se forma ya cierta cantidad de carbonatos, el pH del agua residual es todavía elevado y en particular es mayor que 10, más particularmente mayor que 11 y a menudo mayor que 11,5 o incluso mayor que 12.

15 Conforme a la presente invención, se ha encontrado que esta agua residual puede tratarse eficazmente a fin de reducir considerablemente los niveles de cromo y molibdeno. Ambos niveles podrían reducirse a un valor menor que 0,5 mg/l (es decir menor que 0,5 mg Cr/l y menor que 0,5 mg Mo/l) de manera sencilla requiriendo únicamente una cantidad limitada de hierro trivalente como co-precipitante y sin requerir más de un paso de reducción y aumento del pH de tal modo que puede evitarse fácilmente un aumento demasiado grande de la carga de sal a pesar del muy alto pH inicial del agua residual.

20 En el método conforme a la invención, se hacen precipitar el cromo y el molibdeno por adición de hierro trivalente al agua residual y dejando que este hierro trivalente co-precipite con el cromo y el molibdeno disueltos por reducción del pH del agua residual. El precipitado así producido se separa al menos parcialmente del agua residual antes de la descarga del agua residual purificada.

25 Los iones hierro trivalentes se añaden al agua residual en la forma de al menos una sal férrica soluble en agua. Esta sal puede comprender cloruro férrico (FeCl_3) pero, teniendo en cuenta los altos niveles de cloruro en el agua residual, se hace uso preferiblemente de sulfato férrico soluble en agua ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$). El hierro trivalente se añade en una cantidad limitada comprendida entre 1 y 5 milimoles Fe/l (es decir en una cantidad de 56 a 280 mg Fe/l). La cantidad de hierro trivalente añadida al agua residual por medio de la sal férrica soluble en agua es preferiblemente menor que 4 milimoles/l y, más preferiblemente, menor que 3 milimoles/l. Esta cantidad es sin embargo
30 preferiblemente mayor que 1,5 milimoles/l.

Con objeto de hacer posible que este hierro trivalente precipite con el cromo trivalente y el molibdeno, el pH del agua residual se reduce a un valor de pH comprendido entre 3,5 y 5,7. Se ha encontrado que dentro de este intervalo de pH, el nivel de cromo el nivel de molibdeno pueden reducirse ambos por separación del precipitado producido hasta un nivel menor que 0,5 mg/l, de tal modo que el agua residual pueda descargarse. Pueden conseguirse niveles aun
35 menores cuando se trabaja con un intervalo de pH más estrecho. El límite inferior de pH es preferiblemente mayor que 3,6, y más preferiblemente mayor que 3,7, mientras que el límite superior de pH es preferiblemente inferior a 5,3, y más preferiblemente inferior a 4,8.

40 La reducción del pH desde el pH alto inicial del agua residual a este pH reducido se consigue en primer lugar por la adición de la sal férrica soluble en agua. Esta sal férrica se disocia en el agua residual y los iones férricos reaccionan con los hidróxidos para formar, dependiendo del pH del agua residual, compuestos tales como $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ y $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, reduciendo con ello el pH del agua residual. Como resultado del alto pH inicial del agua residual, y la cantidad limitada de sal férrica que se añade, tiene que añadirse adicionalmente al menos un ácido. Este ácido puede comprender ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico, ácido nítrico o combinaciones de los mismos. No obstante, se da preferencia al ácido sulfúrico, dado que el agua residual contiene ya una cantidad
45 bastante grande de cloruro y dado que la concentración de sulfato puede reducirse más fácilmente después de ello, en caso necesario, formando por ejemplo un precipitado de sulfato de calcio (y/o bario).

Un ácido aún más preferido es el dióxido de carbono gaseoso, que es un gas de invernadero. Debido al alto pH del agua residual, este dióxido de carbono se convierte rápidamente en el agua residual en iones carbonato. Cuando está contenida en un gas, que comprende preferiblemente al menos 5% en peso, más preferiblemente al menos
50 10% en peso, de dióxido de carbono, el agua residual puede airearse por tanto simplemente con este gas. Los carbonatos producidos permanecen en el agua residual o pueden formar también precipitados, en particular con los iones calcio contenidos en cantidades relativamente grandes en el agua residual.

En el método conforme a la invención, el pH del agua residual se reduce sólo hasta alcanzar el valor de pH
55 disminuido al cual puede formarse el precipitado, es decir, el método no comprende un paso intermedio en el cual el pH se eleve primeramente de nuevo, en particular con más de una unidad de pH, antes de ser reducido a dicho nivel menor de pH. Además, el pH no se reduce tampoco en más de una unidad de pH por debajo del intervalo de pH al que se deja que se forme el precipitado. Dicho de otro modo, la suma de la reducción de pH obtenida por la adición de la sal (o sales) férrica(s) y la reducción de pH obtenida por la adición del ácido (o ácidos) difiere en menos de una

unidad de pH de la diferencia entre el pH inicial del agua residual y el pH al que se deja que se forme el precipitado. El pH del agua residual no se reduce preferiblemente a un nivel de pH inferior a 3,5.

5 Se ha encontrado que el orden en que se añaden la sal o sales férricas y el ácido o ácidos no tiene importancia alguna. Por consiguiente, la sal férrica puede añadirse antes del ácido, después del ácido y/o al mismo tiempo que el ácido. Una vez que se añaden los mismos al agua residual, el agua residual puede agitarse (p.ej. removerse) para estimular las reacciones de precipitación. Subsiguientemente, los precipitados formados pueden dejarse decantar. Pueden añadirse al agua residual un floculante y/o un agente antiespumante. Los floculantes son conocidos por las personas expertas y pueden ser v.g. un polímero orgánico tal como Magnafloc®. Los agentes antiespumantes son conocidos por las personas expertas y pueden comprender aceites minerales tales como Ciba® BURST® 5004, o pueden comprender una mezcla de hidrocarburos oxigenados, amidas, ésteres o ácidos grasos tales como v.g. Ciba® BURST® 5005.

10 Después de dejar que el precipitado se forme y preferiblemente también después de dejar que este precipitado se decante, el mismo se separa al menos parcialmente del agua residual, reduciendo con ello tanto el contenido de cromo como el de molibdeno del agua residual, en particular ambos a una concentración inferior a 0,5 mg/l (es decir menor que 0,5 mg Cr/l y menor que 0,5 mg Mo/l). Antes de haber separado el precipitado del agua residual, el pH de la misma se mantiene preferiblemente entre 3,5 y 6,5, y más preferiblemente entre 3,5 y 6,0, a fin de impedir que el precipitado, o al menos algunos componentes del mismo, se redisuelvan en el agua residual.

15 La separación del precipitado del agua residual puede hacerse dejando decantar el mismo y separando el lodo decantado, por filtración (por ejemplo por medio de un filtro de arena) o preferiblemente por una combinación de los mismos.

20 Dado que el pH del agua residual purificada es demasiado bajo para ser descargada, el mismo se eleva en primer lugar hasta un pH dentro de un intervalo de pH 6,5 a 9. Cuando los niveles de metales pesados se han reducido suficientemente, esto puede hacerse por adición de una porción del agua residual altamente alcalina no purificada (la porción de agua residual no purificada debería ser tan pequeña que el contenido final de cromo y molibdeno de la mezcla de agua residual purificada y no purificada se mantenga por debajo de 0,5 mg/l). No obstante, preferiblemente se utiliza otra sustancia alcalina para aumentar el pH del agua residual purificada. Esta sustancia alcalina comprende preferiblemente cal, en particular lechada de cal (obtenida por adición de cal viva (CaO) a agua). El uso de cal puede tener adicionalmente la ventaja de que los iones calcio introducidos en el agua residual pueden causar reacciones de precipitación adicionales, tales como la formación de carbonatos de calcio y especialmente sulfatos de calcio. Estos precipitados se separan preferiblemente por filtración del agua residual purificada.

25 En una realización preferida, la separación del precipitado del agua residual se realiza en dos pasos. En un primer paso, una porción del precipitado se separa del agua residual dejando decantar el precipitado y separando el lodo decantado del agua residual antes de haber añadido la sustancia alcalina para aumentar el pH del agua residual hasta un valor comprendido entre 6,5 y 9. En un segundo paso, después de haber añadido la sustancia alcalina (de tal modo que pueda haberse formado precipitado adicional), es decir, después de haber aumentado el pH del agua residual hasta un valor comprendido entre 6,5 y 9, se separa una porción adicional de dicho precipitado del agua residual por filtración, preferiblemente por medio de un filtro de arena.

30 Además del cromo, el agua residual puede contener también una cantidad usualmente bastante menor de cromo hexavalente. Dado que Cr(VI) es soluble en agua, el mismo se reduce preferiblemente a Cr(III) antes de co-precipitar este Cr(III) por medio del hierro trivalente. Así, preferiblemente se añade un agente reductor al agua residual a fin de reducir Cr(VI) a Cr(III), después de lo cual el cromo reducido se deja co-precipitar con el hierro trivalente. La concentración final de cromo (es decir la suma de Cr(III) y cualquier cantidad de Cr(VI) debería ser menor que 0,5 mg/l.

35 Como agente reductor, se hace preferiblemente uso de iones hierro bivalentes. Estos se oxidan a hierro trivalente que puede coadyuvar por tanto a la co-precipitación del hierro con los metales pesados.

40 En la presente memoria descriptiva, el término "co-precipitación" debe entenderse en sentido amplio. El mismo se refiere realmente al hecho de que el cromo y el molibdeno se precipitan simultáneamente a la precipitación del hierro, por lo cual se precipitan más cromo y molibdeno, y abarca por tanto, pero sin carácter necesariamente limitante, al fenómeno químico por el cual un elemento precipita cuando el mismo está embebido en la fase sólida (precipitado de otro elemento, v.g. por adsorción en la superficie del precipitado, o por encapsulación física o enlace químico con el precipitado (oclusión o inclusión).

45 El lote de purificación conforme a la presente invención hace posible conseguir a la vez una eficiencia elevada de separación de cromo y molibdeno. El pH al cual pueden co-precipitar estos metales pesados con hierro trivalente se selecciona preferiblemente de tal manera dentro del intervalo de pH de 3,5 y 5,7, y el precipitado formado se separa en tal proporción que al menos 50%, preferiblemente al menos 70% y más preferiblemente al menos 90% del molibdeno contenido en el agua residual se separa de la misma y/o que al menos 50%, preferiblemente al menos 60% y más preferiblemente al menos 70% del cromo contenido en el agua residual se separa de ésta. Como se ha

5 explicado anteriormente en esta memoria, se ha encontrado de modo sumamente sorprendente que con el agua residual altamente alcalina procedente del tratamiento, en particular la neutralización, de las escorias de acero inoxidable machacadas, podría obtenerse una separación óptima tanto de hierro como de molibdeno por una co-precipitación con iones hierro trivalentes dentro de un mismo intervalo de pH, de tal modo que podrían separarse ambos en un solo paso de proceso.

RESULTADOS DE TESTS

Composición del agua residual

10 El agua de neutralización de la escoria de acero inoxidable que se utilizó en los diferentes tests contenía 0,88 mg/l Cr³⁺, 5,03 mg/l Mo y no contenía cantidad medible alguna de Cr⁶⁺ (inferior al límite de detección de 0,05 mg/l). El pH inicial del agua residual era 12,68 y la conductividad era 10,75 mS/cm.

No se han medido otros parámetros. Los parámetros siguientes se midieron sin embargo para otras 12 muestras de agua residual de neutralización de escoria de acero inoxidable, indicándose los valores mínimo y máximo (en mg/l):

pH	11,5 - 13,18	Ca	22 - 180
hidróxidos	33 - 1062	Cr (tot)	0,4 - 1,8
carbonatos	6 - 329	Cr (VI)	0 - 0,29
cloruros	232 - 606	K	78 - 1340
Sulfatos	61 - 261	Mo	2,79 - 6,33
Fluoruros	9,5 - 17,1	Na	362 - 2120
Al	0,042 - 4,8	B	25 - 259
Ba	0.08 - 0.3		

Curva de titulación del agua residual

15 La Figura 1 muestra la titulación de una muestra de 50 ml del agua residual con ácido sulfúrico 1 M. El ácido sulfúrico se prefirió al ácido clorhídrico a fin de no aumentar innecesariamente la descarga de cloruro. La curva de neutralización muestra un salto brusco de pH desde 12 a 2 y un punto de equivalencia situado alrededor de pH 7, que se alcanzó después de añadir aproximadamente 1,25 ml de ácido sulfúrico 1 M. De esta curva se dedujo que el aumento en iones sulfato causado por la neutralización a pH 4 era algo mayor que 2000 mg/l.

20 **Precipitación de los hidróxidos de Cr y Mo en función del pH (sin hierro trivalente)**

La muestra del agua residual se llevó por medio de ácido sulfúrico a diferentes valores de pH y se agitó durante una hora. Las Figuras 2 y 3 muestran la concentración total (no filtrada) y la concentración disuelta (en el filtrado después de filtración sobre un filtro de 0,45 µm) a diferentes valores de pH, de Cr y Mo respectivamente.

25 La Figura 2 muestra que la reducción esperada de Cr a pH 8 (precipitación de hidróxidos) es más bien insignificante. La Figura 3 muestra que la concentración de Mo variaba escasamente en función del pH.

Co-precipitación de Cr y Mo con hidróxido de hierro en función del pH seguida por filtración

30 Después de ajustar el pH con una solución de ácido sulfúrico 1 M a valores diferentes entre 3,77 y 11, cada muestra de 100 ml se dosificó con 100 mg/l de Fe(III) como solución de sulfato férrico (3,58 g/l). La muestra se agitó rápidamente durante un minuto y se agitó luego lentamente durante una hora. Después de precipitación durante 0,5 a 1 hora, se midió el pH final y la solución se filtró a través de un filtro de 45 µm. La Figura 4 muestra la reducción de pH obtenida por la adición de sulfato férrico en función del valor de pH al que se redujo primeramente el pH del agua residual por medio del ácido sulfúrico.

35 Como puede verse en la Figura 5, a un pH final dentro del intervalo de 3,5 a 5,3, la concentración de Mo en el filtrado era alrededor de 0,1-0,2 mg/l. Para Cr, el intervalo de pH en el que pudo obtenerse una reducción de la concentración de Cr hasta una concentración menor que 0,3 mg/ml es algo más estrecho, a saber dentro de un intervalo de 3,6 a 4,8, con una concentración mínima de Cr de aproximadamente 0,2 mg/l que pudo obtenerse a un pH final de aproximadamente 4 (véase la Figura 6).

Efecto de la adición en primer lugar de la sal férrica seguida por ajuste del pH por medio del ácido

5 Las Figuras 7 y 8 muestran la concentración de Mo y Cr, respectivamente, en función de los niveles de pH obtenidos por adición primeramente del sulfato férrico y subsiguientemente del ácido sulfúrico para ajustar el pH al valor de pH final. Puede verse que la secuencia de la adición de la sal férrica y el ácido no tiene sustancialmente efecto alguno sobre las concentraciones finales de Mo y Cr.

Co-precipitación de Cr y Mo con hidróxido de hierro en función del tiempo de decantación

10 A una muestra de 90 ml del agua residual (que contenía aproximadamente 5 mg/l de Mo y 0,88 mg/l de Cr) se añadieron 10 ml de una solución de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ que contenía 1000 ppm de Fe(III) y se ajustó el pH por medio de ácido sulfúrico 1 M a 3,77. Después de 1 min de mezcladura y 30 min de agitación lenta, se dejó decantar la muestra lentamente y se tomaron muestras del sobrenadante. Como se aprecia en las Figuras 9 y 10, las concentraciones de Cr u Mo en el sobrenadante después de un tiempo de decantación de aproximadamente 2 horas ascienden cada una a aproximadamente 0,4 mg/ml.

REIVINDICACIONES

1. Un método para purificación de agua residual de tal modo que se reduce a la vez el contenido de cromo y el contenido de molibdeno, reduciéndose el contenido de cromo a una concentración que es inferior a 0,5 mg/l y el contenido de molibdeno a una concentración que es inferior a 4 mg/l, siendo el agua residual agua residual procedente de un proceso de tratamiento de escoria de acero inoxidable en el que la escoria de acero inoxidable se pone en contacto con agua, produciéndose con ello dicha agua residual que tiene un pH inicial mayor que 10, en particular mayor que 11 y más particularmente mayor que 11,5, y que contiene cromo, incluyendo entre 0,5 y 5 mg/l de cromo trivalente (Cr(III)), y adicionalmente entre 0,5 y 10 mg/l de molibdeno, en cuyo método se añade un catión de metal trivalente al agua residual y se deja co-precipitar con dichos cromo y molibdeno por reducción del pH del agua residual para formar un precipitado que se separa al menos parcialmente del agua residual antes de descargar el agua residual purificada,
- caracterizado por que dicho catión de metal trivalente es hierro trivalente, que se añade en la forma de al menos una sal férrica soluble en agua al agua residual a fin de proporcionar entre 1 y 5 milimoles/l de átomos de hierro trivalente en dicha agua residual y por que el método comprende los pasos sucesivos de:
- 15 - reducir el pH del agua residual desde dicho pH inicial a un valor de pH reducido dentro de un intervalo de 3,5 a 5,7 por adición de dicha sal férrica y al menos un ácido a dicha agua residual, obteniéndose una primera reducción de pH por la adición de dicha al menos una sal férrica y una segunda reducción de pH por la adición de dicho al menos un ácido, siendo la suma de las reducciones de pH primera y segunda igual a o difiriendo en menos de una unidad de pH de la diferencia entre dicho pH inicial y dicho valor de pH reducido;
 - 20 - dejar que dicho precipitado se forme dentro de dicho intervalo de pH;
 - separar al menos parcialmente dicho precipitado del agua residual,
 - añadir una sustancia alcalina al agua residual para aumentar el pH de la misma hasta un valor entre 6,5 y 9; y
 - descargar el agua residual purificada.
2. Un método conforme a la reivindicación 1, caracterizado por que dicho valor de pH disminuido es mayor que 3,6 y preferiblemente mayor que 3,7.
3. Un método conforme a la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que dicho valor de pH disminuido es menor que 5,3, y preferiblemente menor que 4,8.
4. Un método conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que después de haber disminuido el pH del agua residual a dicho valor de pH disminuido, el pH del agua residual se mantiene entre 3,5 y 6,5, preferiblemente entre 3,5 y 6,0, hasta que dicho precipitado se separa al menos parcialmente del agua residual.
5. Un método conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que se proporcionan menos de 4 milimoles/l de átomos de hierro trivalentes, preferiblemente menos de 3 milimoles/l de átomos de hierro trivalentes en el agua residual por la adición de dicha sal férrica soluble en agua, proporcionándose preferiblemente más de 1,5 milimoles/l de átomos de hierro trivalentes en el agua residual por la adición de dicha sal férrica soluble en agua.
6. Un método conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el agua residual contiene inicialmente al menos 4 mg/l de molibdeno, contenido de molibdeno que se reduce por separación al menos parcial de dicho precipitado del agua residual hasta una concentración inferior a 4 mg/l.
7. Un método conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el agua residual contiene inicialmente al menos 0,5 mg/l de molibdeno, reduciéndose dicho contenido de molibdeno por separación al menos parcial de dicho precipitado del agua residual hasta una concentración menor que 0,5 mg/l.
8. Un método conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el contenido de cromo del agua residual se reduce por separación al menos parcial de dicho precipitado del agua residual hasta una concentración menor que 0,5 mg/l.
9. Un método conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que dicho al menos un ácido comprende ácido sulfúrico o ácido fosfórico, preferiblemente ácido sulfúrico.
10. Un método conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que dicho al menos un ácido comprende dióxido de carbono gaseoso, estando contenido dicho dióxido de carbono gaseoso en un gas que comprende preferiblemente al menos 5% en peso, más preferiblemente al menos 10% en peso, de dióxido de carbono.

11. Un método conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que dicha sal férrica soluble en agua comprende sulfato férrico.
- 5 12. Un método conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que dicha agua residual contiene adicionalmente cromo hexavalente y por que se añade al agua residual un agente reductor, en particular iones hierro bivalentes, a fin de reducir al menos una porción del cromo hexavalente a cromo trivalente, permitiéndose que dicho cromo reducido co-precipite con dicho hierro trivalente.
- 10 13. Un método conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que dicha sustancia alcalina comprende agua residual no purificada, que se añade en tal cantidad que el contenido de cromo de la mezcla de agua residual purificada y no purificada se mantiene por debajo de 0,5 mg/l y el contenido de molibdeno de esta mezcla se mantiene por debajo de 4 mg/l.
14. Un método conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por que dicha sustancia alcalina comprende cal, en particular lechada de cal.
- 15 15. Un método conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado por que dicho precipitado se separa al menos parcialmente del agua residual dejando decantar el precipitado y separando el lodo decantado del agua residual.
16. Un método conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado por que dicho precipitado se separa al menos parcialmente del agua residual por filtración, preferiblemente por medio de un filtro de arena.
- 20 17. Un método conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado por que una porción de dicho precipitado se separa del agua residual dejando decantar el precipitado y separando el lodo decantado del agua residual antes de haber aumentado el pH del agua residual a dicho valor entre 6,5 y 9 por la adición de dicha sustancia alcalina y, después de haber aumentado el pH del agua residual a dicho valor entre 6,5 y 9, una porción adicional de dicho precipitado se separa del agua residual por filtración, preferiblemente por medio de un filtro de arena.
- 25 18. Un método conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado por que el pH del agua residual no se reduce a un valor de pH inferior a 3,5.
19. Un método conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado por que no se añade cantidad alguna de sulfuro al agua residual.
- 30 20. Un método conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, caracterizado por que antes de separar al menos parcialmente dicho precipitado del agua residual, no se añade sustancia alcalina alguna al agua residual o se añade sólo, como máximo, una cantidad de la misma tal que pH del agua residual se eleva como máximo en una unidad de pH.

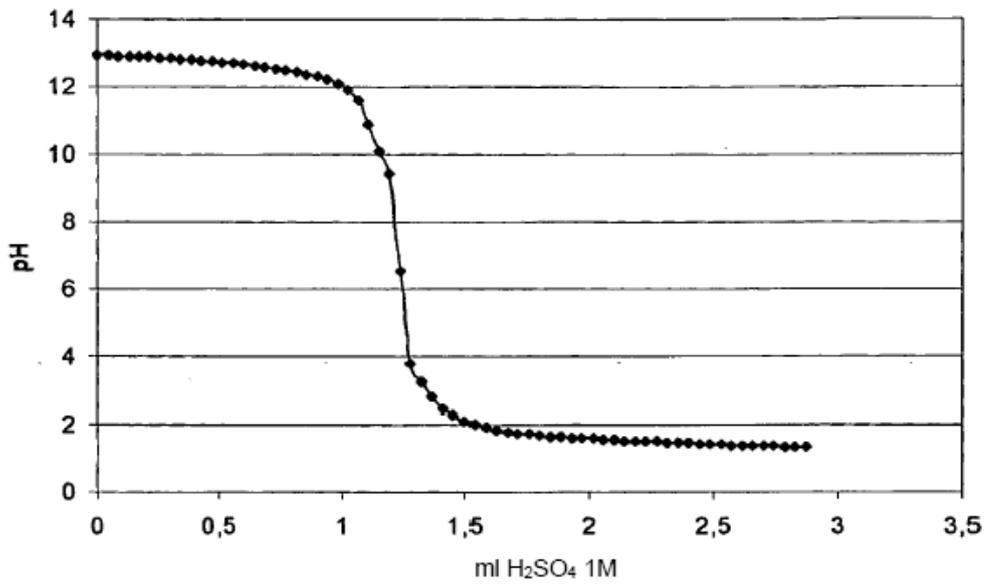


Fig. 1

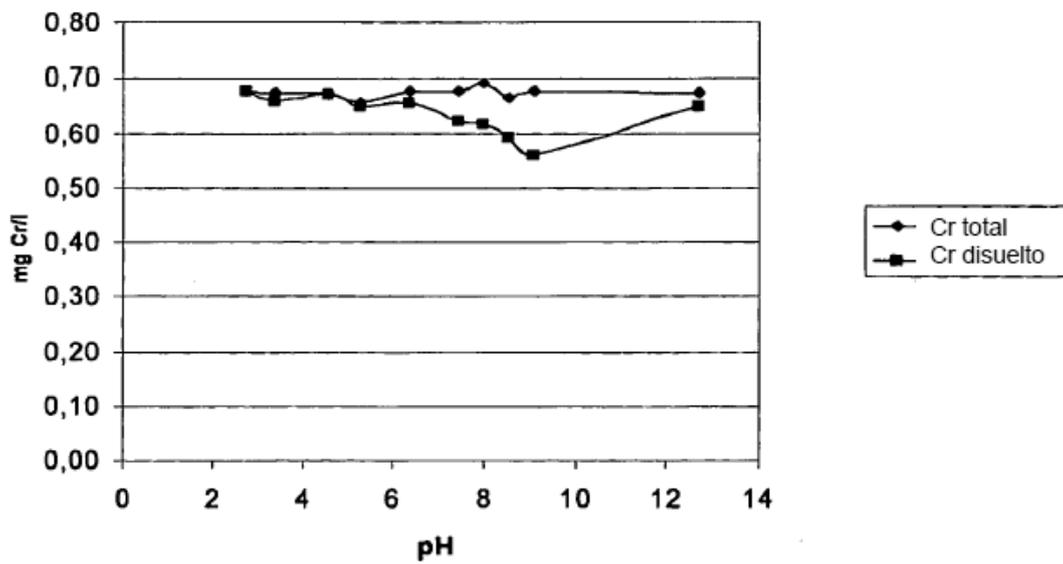


Fig. 2

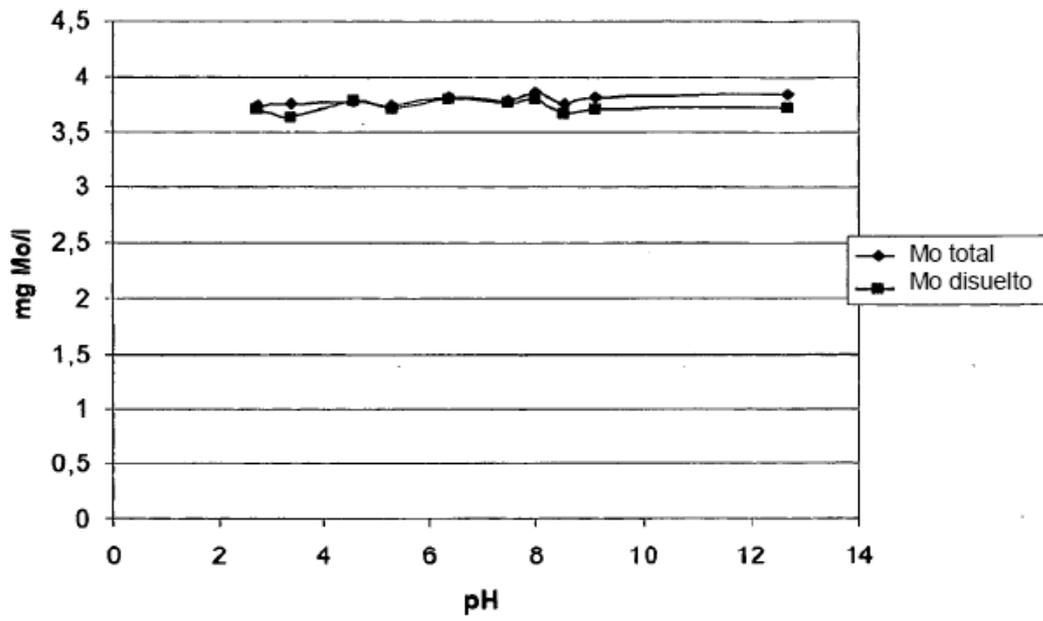


Fig. 3

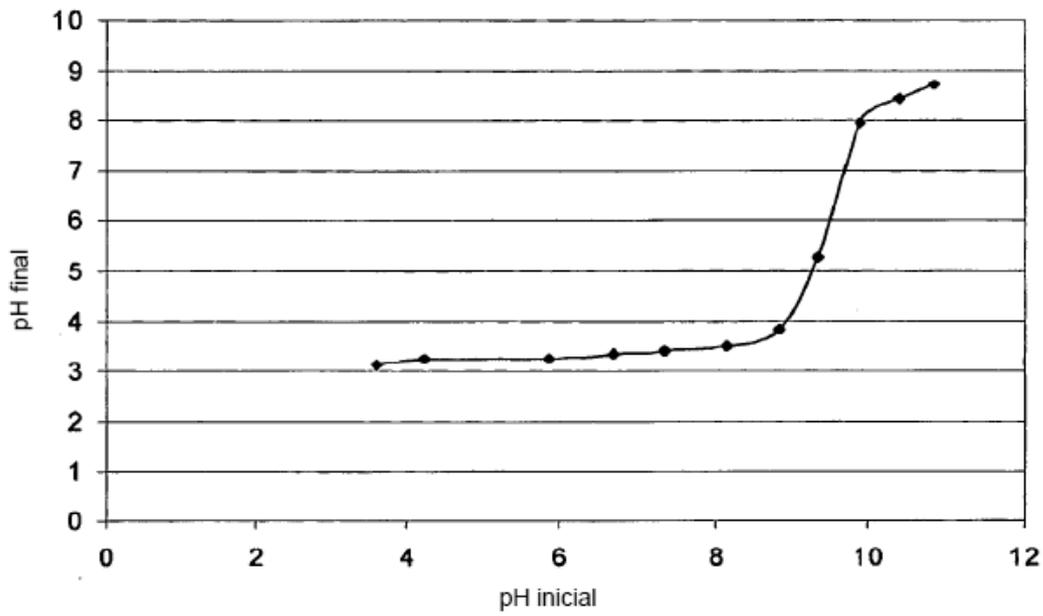


Fig. 4

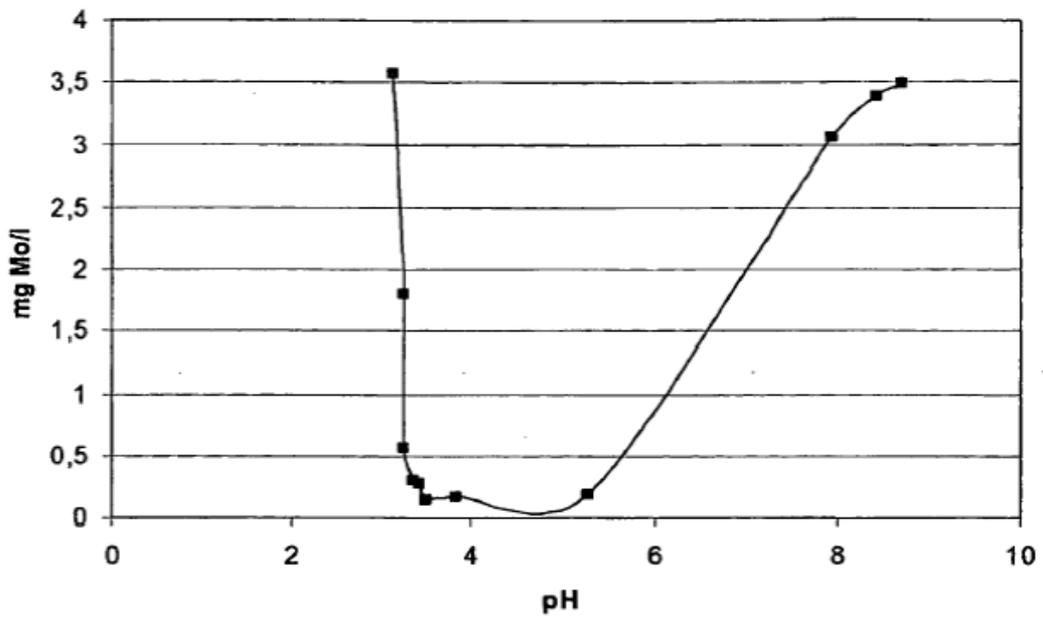


Fig. 5

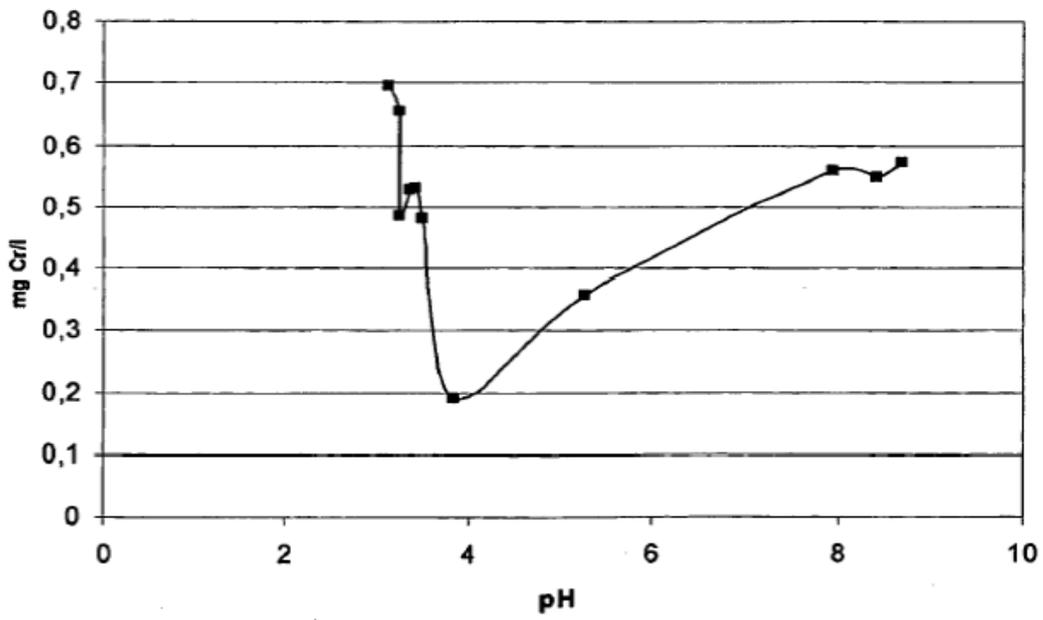


Fig. 6

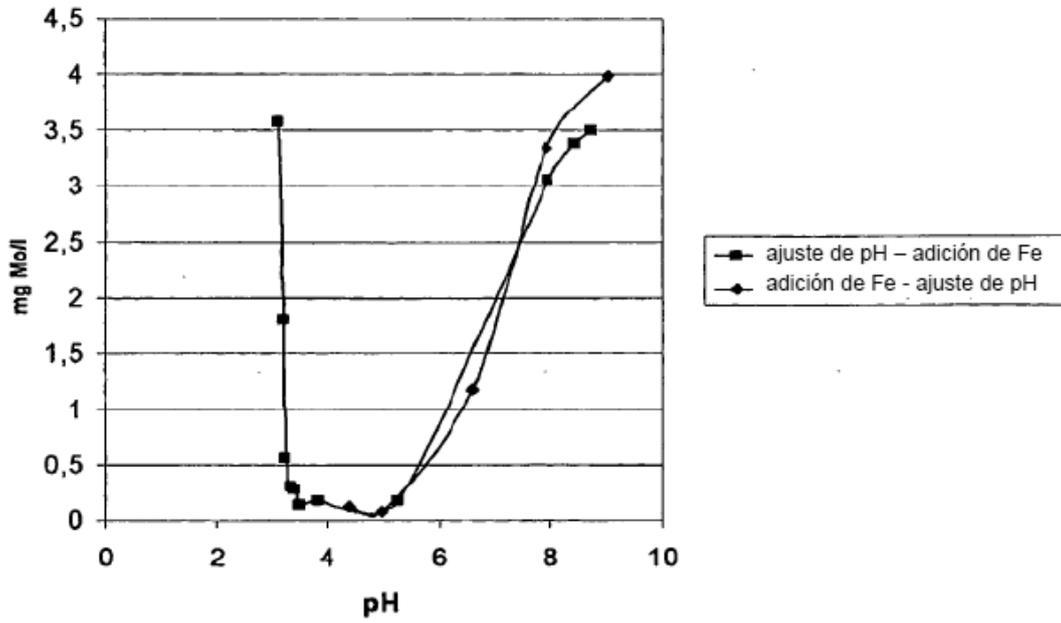


Fig. 7

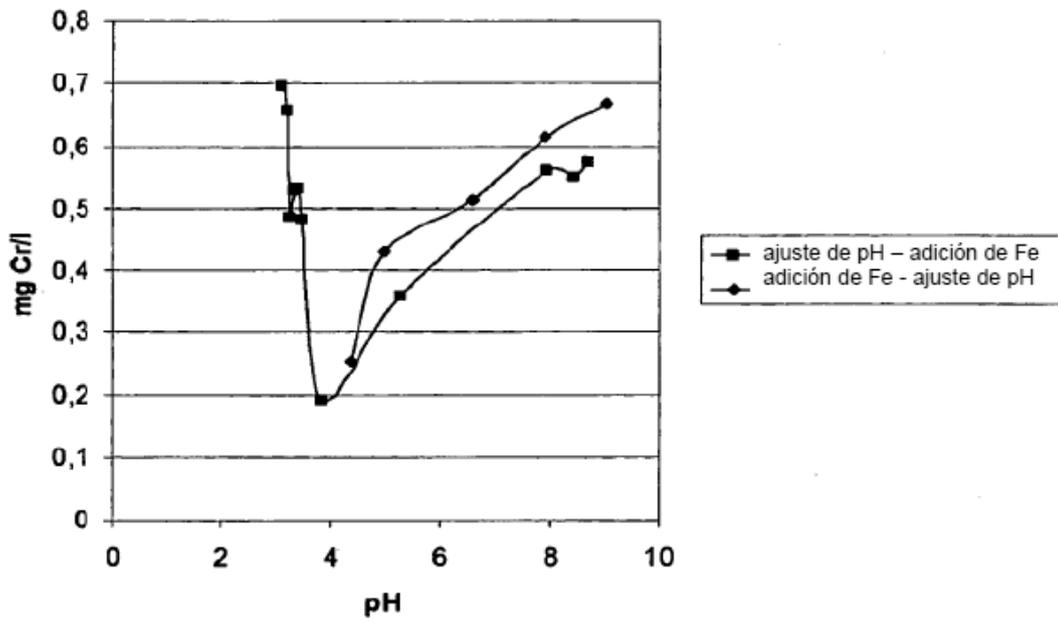


Fig. 8

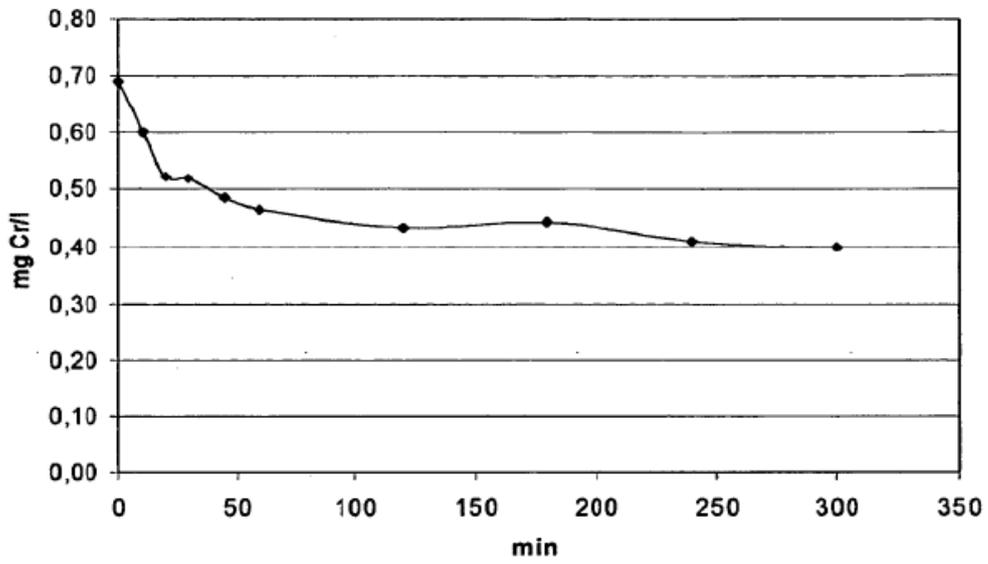


Fig. 9

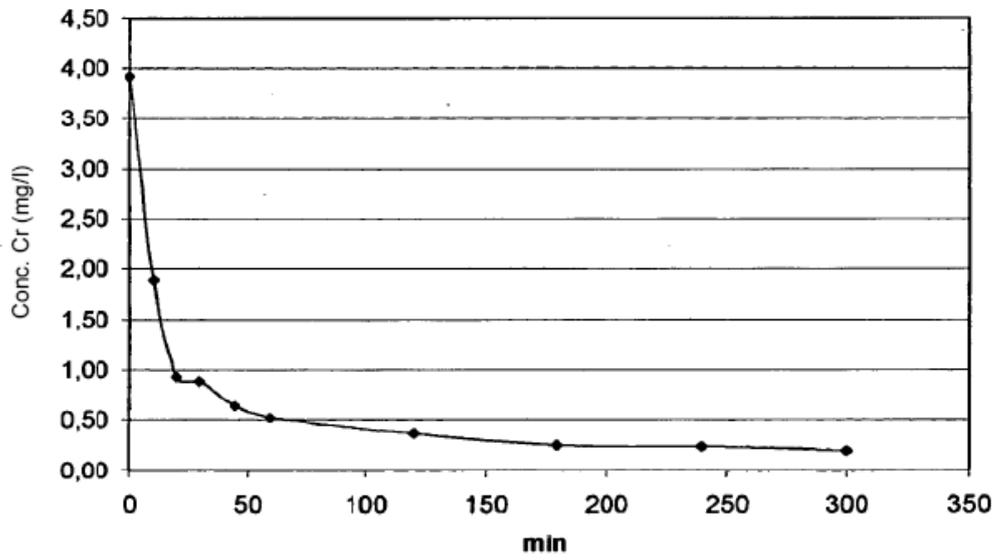


Fig. 10