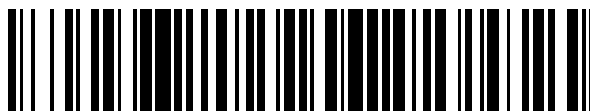


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 650 495**

51 Int. Cl.:

C02F 1/66 (2006.01) **C02F 103/32** (2006.01)

C02F 1/52 (2006.01)

C02F 1/38 (2006.01)

C02F 1/00 (2006.01)

C02F 101/10 (2006.01)

C02F 101/20 (2006.01)

C02F 103/10 (2006.01)

C02F 103/14 (2006.01)

C02F 103/16 (2006.01)

C02F 103/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.07.2014** **E 14177392 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.08.2017** **EP 2975004**

54 Título: **Tratamiento de aguas residuales ácidas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.01.2018

73 Titular/es:

OMYA INTERNATIONAL AG (100.0%)
Baslerstrasse 42
4665 Oftringen, CH

72 Inventor/es:

POFFET, MARTINE;
SKOVBY, MICHAEL;
RIEPL, HERBERT y
POHL, MICHAEL

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 650 495 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

Tratamiento de aguas residuales ácidas

5 La invención se relaciona con un procedimiento para la precipitación selectiva de al menos una base conjugada y/o al menos un catión metálico de una preparación ácida por neutralización así como el uso de una pasta acuosa de al menos una fuente de carbonato de calcio para la precipitación selectiva de al menos una base conjugada y/o al menos un catión metálico de una preparación ácida por neutralización.

10 Muchas industrias como la industria cervecera u otras bebidas, la industria papelera, la industria de baterías y de reciclaje de baterías, industrias de color, pinturas o recubrimiento, industria de galvanizado, industria de minería, industria agrícola, industria de cueros y de curtido cueros, así como plantas de tratamiento de aguas residuales dependen de procedimientos que producen aguas residuales o usan agua de proceso. A este respecto, cabe señalar que las industrias productoras de aguas residuales están sujetas a una creciente restricción legal y ambiental. Por ejemplo, estas industrias están obligadas por ley a reutilizar las aguas residuales internamente en sus procedimientos o a tratar las aguas residuales si se considera su posterior disposición en el medio ambiente o en una planta municipal de tratamiento de aguas residuales. Sin embargo, tales aguas residuales y aguas de proceso son típicamente de carácter ácido y/o comprenden cationes metálicos, tales como metales pesados, y por lo tanto requieren un tratamiento especial con el fin de neutralizarlos y, si hay contaminantes metálicos, eliminar los cationes metálicos de las aguas residuales y el agua de proceso. El tratamiento de tales aguas residuales y/o aguas de proceso está ganando cada vez más importancia por razones ambientales y económicas.

20 Con el fin de tratar aguas residuales y/o aguas de proceso mediante neutralización o para eliminar cationes metálicos de tales preparaciones, se conocen varios procedimientos, como los divulgados en los documentos US 4 171 342 A, US 4 208 393 A, DE 10 2007 043751 A1, US 3 617 562 A, US 3 617560 A o EP 2 633 905 A1. Los procedimientos convencionales que se usan principalmente para el tratamiento de aguas residuales ácidas se basan en dosificar la leche de cal, es decir, una suspensión acuosa de hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) y/o dosificar hidróxido de sodio, es decir, en forma acuosa, tal como una suspensión o solución de hidróxido de sodio (NaOH), que a veces también se usa más específicamente para el aumento inicial del pH. Un procedimiento alternativo ha sido desarrollado por Provalva, Francia, llamado Neutracalc®. Esta tecnología se basa en el uso de carbonato de calcio (CaCO_3) en lugar de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, y el uso del reactivo (es decir, carbonato de calcio) en forma de polvo en contraste con el uso de una suspensión (leche de cal) reduce el consumo de agua para este propósito.

30 El procedimiento anterior también se describe en el documento EP 1 658 238 B1 que se refiere a una aplicación para el tratamiento de un líquido ácido acuoso que contiene metales pesados. En particular, el procedimiento se describe para tratar desechos ácidos a una concentración muy alta dosificando un polvo de CaCO_3 directamente sobre los ácidos concentrados. Con el fin de superar la formación de espuma, que se produce principalmente por la generación de CO_2 durante la dosificación del polvo de CaCO_3 directamente sobre/en el ácido fuerte, se ha desarrollado una tecnología específica. Sin embargo, reducir la huella de CO_2 es cada vez más importante para la industria con el fin de ser más amigable con el medio ambiente. La dosificación del polvo de CaCO_3 a las aguas residuales ácidas produce una fuerte reacción y una acumulación de una cantidad relativamente grande de CO_2 . Una desventaja adicional de este método es que varios metales pesados que pueden estar presentes en las aguas residuales ácidas no se pueden recoger y precipitar por separado en un procedimiento, sino que requieren diferentes procedimientos específicamente adaptados al pH de solubilidad de cada metal pesado individual que se va a precipitar.

40 En vista de lo anterior, sigue siendo de interés para el experto mejorar el tratamiento o la neutralización de preparaciones ácidas y/o la precipitación selectiva de cationes metálicos a partir de tales preparaciones ácidas. Sería especialmente deseable proporcionar un procedimiento alternativo o mejorado para la neutralización de preparaciones ácidas y/o la precipitación selectiva de cationes metálicos a partir de tales preparaciones ácidas que se puede llevar a cabo de una manera más eficiente, económica y ecológica y especialmente permite la neutralización continua de preparaciones ácidas y/o la precipitación selectiva de cationes metálicos a partir de tales preparaciones ácidas. En particular, es deseable proporcionar una reacción "más suave" con la preparación ácida de manera que se reduzca la acumulación de CO_2 , que evita la formación de espuma y presión excesivas en el procedimiento, así como evitar agregar agua en exceso al procedimiento con el fin de mejorar la huella hídrica. Además de esto, es deseable que cationes metálicos, tales como cationes de metales pesados, puedan precipitarse y recogerse por separado en un procedimiento, y que el procedimiento requeriría piezas del procedimiento estándar, tales como una mezcla apropiada y, preferiblemente, recirculación. A este respecto, debe observarse además que las preparaciones ácidas pueden variar en composición y acidez y, por lo tanto, es deseable que el pH para precipitar las bases conjugadas y/o los cationes metálicos de la preparación se pueda adaptar a las necesidades específicas.

55 Con el fin de cumplir con las necesidades anteriores, se proporciona un procedimiento de acuerdo con el contenido tal como se definió aquí en la reivindicación 1.

Las realizaciones ventajosas del método de la invención se definen en las subreivindicaciones correspondientes y en la especificación.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para la precipitación selectiva de al menos una base conjugada y/o al menos un catión metálico de una preparación ácida por neutralización, donde el procedimiento comprende los pasos de:

- 5 a) proporcionar al menos una fuente de carbonato de calcio que tiene un tamaño mediano ponderado de partícula d50 de 0.1 a 500.0 mm en la forma de un polvo o una pasta acuosa,
- b) proporcionar una solución acuosa que tiene un valor de pH de 0.0 a 7.0,
- c) proporcionar una preparación ácida que comprende al menos una base conjugada y/o al menos un catión metálico,
- 10 d) poner en contacto la solución acuosa del paso b) del procedimiento con la al menos una fuente de carbonato de calcio del paso a) del procedimiento para obtener una pasta acuosa en la que al menos una parte de la al menos una fuente de carbonato de calcio se disuelve en la fase acuosa de la pasta acuosa como carbonato de hidrogeno de calcio,
- 15 e) poner en contacto la preparación ácida del paso c) del procedimiento con la pasta acuosa obtenida en el paso d) del procedimiento para ajustar el pH de la mezcla de reacción resultante a un valor de pH que es superior al valor de pH de la preparación ácida del paso c) del procedimiento para precipitar la al menos una base conjugada y/o al menos un catión metálico de la preparación ácida como sal/sales insolubles en agua y opcionalmente el paso f) del procedimiento que aumenta paso a paso el valor de pH del sobrenadante de la mezcla de reacción obtenido en el paso e) de procedimiento, en el que el paso d) de contacto se lleva a cabo porque el valor de pH de la solución acuosa proporcionado en el paso b) del procedimiento se ajusta a un pH objetivo por
- i) la adición de al menos una fuente de carbonato de calcio proporcionada en el paso a) del procedimiento, y / o
- 20 ii) la adición del sobrenadante de la mezcla de reacción obtenida en el paso e) del procedimiento y/o el paso f) del procedimiento si está presente y en el que el procedimiento es continuo,

en el que se obtiene el sobrenadante de la mezcla de reacción después de separar la sal/sales insolubles en agua de la al menos una base conjugada y/o el al menos un catión metálico de la mezcla de reacción se usa como la solución acuosa del paso b) del procedimiento.

- 25 Los inventores encontraron sorprendentemente que el procedimiento anterior permite la neutralización eficiente y controlada de preparaciones ácidas mediante la eliminación selectiva de bases conjugadas y/o cationes metálicos de tales preparaciones ácidas. De acuerdo con el procedimiento de la presente invención, el procedimiento puede llevarse a cabo bajo huellas mejoradas u optimizadas de CO₂ y agua y, además, las bases conjugadas y/o los cationes metálicos pueden recogerse y precipitarse por separado en un procedimiento sin la necesidad de un equipo especial.
- 30 Más precisamente, los inventores descubrieron que la neutralización de preparaciones ácidas mediante la eliminación selectiva de bases conjugadas y/o cationes metálicos de tales preparaciones ácidas se puede mejorar u optimizar implementando específicamente un paso de preparación de una pasta acuosa en la que al menos una parte de la al menos una fuente de carbonato de calcio se disuelve en la fase acuosa, que corresponde a la solución acuosa obtenida después de separar la sal/sales insolubles en agua de al menos una base conjugada y/o el al menos un catión metálico
- 35 de la mezcla de reacción de la pasta acuosa como carbonato de hidrogeno de calcio y poner en contacto la preparación ácida con dicha pasta acuosa.

Debe entenderse que, para los fines de la presente invención, los siguientes términos tienen los siguientes significados:

- 40 Como se usa aquí, el término "neutralización" se refiere al tratamiento de una preparación ácida usando una pasta acuosa en la que al menos una parte de la al menos una fuente de carbonato de calcio se disuelve en la fase acuosa de la pasta acuosa como hidrogenocarbonato de calcio de modo que el valor de pH de la preparación ácida aumenta, por ejemplo por un valor de pH de al menos 0.1. Por consiguiente, no se excluye que el valor de pH de la preparación ácida tratada y neutralizada difiera de un pH neutro, es decir, un pH de aproximadamente 7. Por lo tanto, se aprecia que el valor de pH de la preparación ácida tratada y neutralizada puede ser de 1 a 12, preferiblemente de 3 a 10 y lo
- 45 más preferiblemente de 5 a 8.

En general, el término "preparación ácida" en el sentido de la presente invención se refiere a un sistema que tiene un valor de pH de -1.0 a 7.

- 50 El término al menos una "base conjugada" como se usa en la presente invención se refiere a al menos una base conjugada monovalente y/o divalente y/o trivalente que resulta de la disociación de ácidos presentes en la preparación ácida y, por lo tanto, se forma una solución de al menos una base conjugada monovalente y/o divalente y/o trivalente y la preparación ácida.

El término al menos un "catión metálico" como se usa en la presente invención se refiere a al menos un catión metálico que es soluble en la preparación ácida, es decir que forma una solución con la preparación ácida.

El término "soluble" en el sentido de la presente invención se refiere a sistemas en los que no se observan partículas sólidas discretas en el solvente por debajo de la concentración máxima de soluto, es decir, el al menos un catión metálico forma una solución con la fase acuosa de la preparación ácida, en la que las partículas del al menos un catión metálico se disuelven en la fase acuosa.

- 5 Una "suspensión" o "pasta" en el sentido de la presente invención comprenden sólidos (insolubles) no disueltos y/o insolubles y agua y opcionalmente otros aditivos, y usualmente pueden contener grandes cantidades de sólidos y, por lo tanto, pueden ser más viscosos y generalmente de mayor densidad que el líquido a partir del cual se forma.

El término "solución" en el sentido de la presente invención se refiere a un sistema que comprende un solvente acuoso en el que no se observan partículas sólidas discretas en el solvente acuoso.

- 10 Cuando se usa el término "que comprende" en la presente descripción y reivindicaciones, no excluye otros elementos. Para los fines de la presente invención, el término "que consiste en" se considera una realización preferida del término "que comprende". Si en lo sucesivo se define que un grupo comprende al menos un cierto número de realizaciones, también debe entenderse que divulga un grupo, que preferiblemente consiste únicamente en estas realizaciones.

- 15 Donde se usa un artículo indefinido o definitivo cuando se refiere a un sustantivo singular, por ejemplo "un/una", "un/una" o "el/la", esto incluye un plural de ese sustantivo a menos que se especifique algo más.

- 20 Los términos como "obtenible" o "definible" y "obtenido" o "definido" se usan indistintamente. Esto por ejemplo indica que, a menos que el contexto indique claramente lo contrario, el término "obtenido" no significa indicar que, por ejemplo se debe obtener una realización por ejemplo mediante la secuencia de pasos que siguen al término "obtenido" aunque dicha comprensión limitada siempre está incluida por los términos "obtenido" o "definido" como una realización preferida.

- 25 De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona el uso de una pasta acuosa de al menos una fuente de carbonato de calcio para la precipitación selectiva de al menos una base conjugada y/o al menos un catión metálico de una preparación ácida por neutralización como se definió en la reivindicación 1, en el que la al menos una fuente de carbonato de calcio tiene una mediana ponderada de tamaño de partícula d_{50} de 0.1 a 500.0 μm . Se prefiere que la pasta acuosa de al menos una fuente a) de carbonato de calcio tenga un contenido de sólidos de 0.01 a 50.0% en peso, preferiblemente de 0.1 a 40.0% en peso y lo más preferiblemente de 0.2 a 30.0% en peso, en base al peso total de la pasta acuosa, y/o b) tiene un valor de pH de 3.0 a 9.0 y preferiblemente de 5.0 a 8.0. Se prefiere adicionalmente que la al menos una fuente de carbonato de calcio a) sea un carbonato de calcio molido natural y/o carbonato de calcio precipitado y/o carbonato de calcio modificado superficialmente, preferiblemente carbonato de calcio molido natural, y/o b) tenga una mediana ponderada de tamaño de partícula d_{50} de 0.1 a 150.0 μm , preferiblemente de 0.1 a 100.0 μm y más preferiblemente de 0.5 a 60.0 μm , y/o c) contiene carbonato de calcio en una cantidad de $\geq 90.0\%$ en peso, preferiblemente $\geq 95.0\%$ en peso, y lo más preferiblemente de 97.0 a 99.9% en peso, en base al peso total de la al menos una fuente de carbonato de calcio.

- 35 Cuando, en lo que sigue, se hace referencia a realizaciones preferidas o detalles técnicos del procedimiento de la invención, debe entenderse que estas realizaciones preferidas o detalles técnicos también se refieren al uso inventivo de la pasta acuosa de al menos una fuente de carbonato de calcio para la precipitación selectiva de al menos una base conjugada y/o al menos un catión metálico de una preparación ácida por neutralización como se definió aquí y viceversa (en la medida en que sea aplicable). Si, por ejemplo, se establece que la pasta acuosa de al menos una fuente de carbonato de calcio tiene un contenido de sólidos de 0.01 a 50.0% en peso, también la pasta acuosa de la invención tiene un contenido de sólidos de 0.01 a 50.0% en peso.

De acuerdo con una realización del procedimiento de la invención, la al menos una fuente de carbonato de calcio del paso a) del procedimiento es un carbonato de calcio molido natural y/o carbonato de calcio precipitado y/o carbonato de calcio modificado superficialmente, preferiblemente carbonato de calcio molido natural.

- 45 De acuerdo con otra realización del procedimiento de la invención, la fuente de carbonato de calcio molido natural (GCC) se selecciona de mármol, tiza, dolomita, piedra caliza y mezclas de los mismos y/o el carbonato de calcio precipitado (PCC) se selecciona de una o más de las formas cristalinas mineralógicas aragoníticas, vateríticas y calcíticas.

- 50 De acuerdo con otra realización del procedimiento de la invención, la al menos una fuente de carbonato de calcio a) tiene una mediana ponderada de tamaño de partícula d_{50} de 0.1 a 150.0 μm , preferiblemente de 0.1 a 100.0 μm y más preferiblemente de 0.5 a 60.0 μm , y/o b) contiene carbonato de calcio en una cantidad de $\geq 90.0\%$ en peso, preferiblemente $\geq 95.0\%$ en peso, y lo más preferiblemente de 97.0 a 99.9% en peso, en base al peso total de al menos una fuente de carbonato de calcio.

- 55 De acuerdo con otra realización del procedimiento inventivo, la preparación ácida del paso c) del procedimiento se selecciona de aguas residuales industriales, aguas residuales urbanas, aguas residuales o aguas de proceso de proceso de cervecerías u otras industrias de bebidas, aguas residuales o aguas de proceso en la industria papelera, la industria de baterías o industria de reciclaje de baterías, industrias de color, pinturas o recubrimiento, industria de galvanizado, industria minera, aguas residuales agrícolas, aguas residuales de la industria del cuero e industria de curtido de cuero,

y/o tienen un valor de pH que está por debajo del valor de pH de la pasta acuosa obtenido en el paso d) del procedimiento, preferiblemente de -1.0 a 7.0, más preferiblemente de 0.0 a 5.0, y lo más preferiblemente de 0.2 a 3.0.

5 De acuerdo con una realización del procedimiento de la invención, la pasta acuosa obtenida en el paso d) del procedimiento tiene un contenido de sólidos desde 0.01 a 50.0 % en peso, preferiblemente de 0.1 a 40.0 % en peso y lo más preferiblemente de 0.2 a 30.0 % en peso, en base al peso total de la pasta acuosa, y/o tiene un valor de pH de 3.0 a 9.0 y preferiblemente de 5.0 a 8.0.

De acuerdo con otra realización del procedimiento de la invención, el paso e) de contacto se lleva a cabo de manera que la mezcla de reacción obtenida tiene un valor de pH que es mayor que el valor de pH de la preparación ácida del paso c).

10 De acuerdo con aún otra realización del procedimiento de la invención, el paso d) del procedimiento y el paso e) se llevan a cabo en reactores separados pero sucesivos.

15 De acuerdo con una realización del procedimiento de la invención, el procedimiento comprende adicionalmente el paso f) del procedimiento de aumentar paso a paso el valor de pH del sobrenadante de la mezcla de reacción obtenida en el paso e) del procedimiento, preferiblemente añadiendo la pasta acuosa obtenida en el paso d) del procedimiento y/o al menos una base soluble en agua tal como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de calcio y similares en la forma de una solución acuosa o pasta, y/o al menos un componente reactivo, tal como un floculante, coagulante y similares, adecuado para precipitar adicionalmente al menos una base conjugada y/o al menos un catión metálico del sobrenadante de la mezcla de reacción como sal/sales insolubles en agua. Se prefiere que el paso e) del procedimiento y el paso f) del procedimiento se lleven a cabo en reactores separados pero sucesivos, como tres reactores separados y sucesivos, preferiblemente el paso e) del procedimiento se lleva a cabo en un primer reactor separado y en un segundo reactor separado pero sucesivo opcional y el paso f) del procedimiento se llevan a cabo en cada reactor separado pero sucesivo después del primer reactor separado o, si está presente, el segundo reactor separado pero sucesivo opcional. Se prefiere adicionalmente que el pH en el primer reactor separado y en el segundo reactor separado pero sucesivo opcional se ajuste a un valor de pH que sea mayor que el valor de pH de la preparación ácida del paso c) del procedimiento y el pH en cada reactor separado pero sucesivo que sigue al primer reactor separado o, si está presente, el segundo reactor separado pero sucesivo se ajusta a un valor de pH que es mayor que el valor de pH de la mezcla de reacción en un reactor previo.

20 De acuerdo con el procedimiento de la invención, el paso d) de contacto se lleva a cabo porque el valor de pH de la solución acuosa proporcionada en el paso b) del procedimiento se ajusta a un pH objetivo mediante, a) la adición de al menos una fuente de carbonato de calcio suministrada en el paso a) del procedimiento, y/o b) la adición del sobrenadante de la mezcla de reacción obtenida en el paso e) del procedimiento y/o paso f) del procedimiento, si está presente. De acuerdo con aún otra realización del procedimiento de la invención, el procedimiento comprende adicionalmente el paso g) del procedimiento de separar la sal/sales insolubles en agua de al menos una base conjugada y/o al menos un catión metálico de la mezcla de reacción obtenida en el paso e) y/o paso f).

35 De acuerdo con el procedimiento inventivo, el procedimiento es un procedimiento continuo, en el que la solución acuosa obtenida después de separar la sal/sales insolubles en agua de al menos una base conjugada y/o el al menos un catión metálico de la mezcla de reacción se usa como la solución acuosa del paso b) del procedimiento.

40 Como se establece anteriormente, el procedimiento de la invención para la precipitación selectiva de al menos una base conjugada y/o al menos un catión metálico de una preparación ácida por neutralización comprende los pasos a), b), c), d) y e). A continuación, se hace referencia a más detalles de la presente invención y especialmente a los pasos anteriores del procedimiento de la invención para la precipitación selectiva de al menos una base conjugada y/o al menos un catión metálico de una preparación ácida por neutralización. Aquellos expertos en la técnica comprenderán que muchas realizaciones descritas aquí se pueden combinar o aplicar juntas.

Caracterización del paso a): provisión de al menos una fuente de carbonato de calcio

45 De acuerdo con el paso del procedimiento de la presente invención, se proporciona al menos una fuente de carbonato de calcio que tiene una mediana ponderada de tamaño de partícula d_{50} de 0.1 a 500.0 μm . Además, la al menos una fuente de carbonato de calcio se proporciona en forma de un polvo o una pasta acuosa.

La expresión "al menos una" fuente de carbonato de calcio en el sentido de la presente invención indica que la fuente de carbonato de calcio comprende, preferiblemente consiste en, una o más fuentes de carbonato de calcio.

50 En una realización de la presente invención, la al menos una fuente de carbonato de calcio comprende, preferiblemente consiste en, una fuente de carbonato de calcio. Alternativamente, la al menos una fuente de carbonato de calcio comprende, preferiblemente consiste en, dos o más fuentes de carbonato de calcio. Por ejemplo, la al menos una fuente de carbonato de calcio comprende, preferiblemente consiste en, dos o tres fuentes de carbonato de calcio.

55 El término al menos una "fuente de carbonato de calcio" en el sentido de la presente invención se refiere a un compuesto que comprende carbonato de calcio.

La al menos una fuente de carbonato de calcio en el sentido de la presente invención se refiere a un material seleccionado de entre carbonato de calcio molido natural (GCC o NGCC), un carbonato de calcio precipitado (PCC), carbonato de calcio modificado superficialmente y mezclas de los mismos.

5 Se entiende que GCC es una forma natural de carbonato de calcio, extraído de rocas sedimentarias como piedra caliza o tiza, o de rocas de mármol metamórficas y procesado a través de un tratamiento tal como molienda, cribado y/o fraccionamiento en forma húmeda y/o seca, por ejemplo, por un ciclón o clasificador. En una realización de la presente invención, el GCC es seleccionado del grupo que comprende mármol, tiza, dolomita, piedra caliza y mezclas de los mismos.

10 Por el contrario, el carbonato de calcio del tipo PCC incluye productos de carbonato de calcio sintético obtenidos por carbonatación de una pasta de hidróxido de calcio, comúnmente referida en la técnica como una pasta de cal o leche de cal cuando se deriva de partículas de óxido de calcio finamente divididas en agua o por precipitación de una solución de sal iónica. PCC puede ser romboédrico y/o escalenoédrico y/o aragonítico; el carbonato de calcio sintético preferido o carbonato de calcio precipitado que comprende formas cristalinas mineralógicas aragoníticas, vateríticas o calcíticas o mezclas de las mismas.

15 El "carbonato de calcio modificado superficial" (MCC) en el sentido de la presente invención puede presentar una base natural o carbonato de calcio precipitado con una modificación de la estructura interna o un producto de reacción superficial. De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el carbonato de calcio modificado superficial es un carbonato de calcio que reacciona en la superficie.

20 Por ejemplo, la al menos una fuente de carbonato de calcio del paso a) es preferiblemente carbonato de calcio molido natural (GCC). Más preferiblemente, la al menos una fuente de carbonato de calcio del paso a) es GCC que es seleccionado del grupo que comprende mármol, tiza, dolomita, piedra caliza y mezclas de los mismos.

En general, la al menos una fuente de carbonato de calcio proporcionada en el paso a) comprende carbonato de calcio en una cantidad de $\geq 50.0\%$ en peso, en base al peso total de la al menos una fuente de carbonato de calcio.

25 En una realización de la presente invención, la al menos una fuente de carbonato de calcio del paso a) comprende carbonato de calcio en una cantidad de $\geq 90.0\%$ en peso, en base al peso total de la al menos una fuente de carbonato de calcio. Por ejemplo, la al menos una fuente de carbonato de calcio del paso a) comprende carbonato de calcio en una cantidad de $\geq 95.0\%$ en peso, en base al peso total de la al menos una fuente de carbonato de calcio. Preferiblemente, la al menos una fuente de carbonato de calcio del paso a) comprende carbonato de calcio en una cantidad de 97.0 a 99.9% en peso, en base al peso total de la al menos una fuente de carbonato de calcio.

30 Es un requerimiento de la presente invención que la al menos una fuente de carbonato de calcio del paso a) sea una fuente de carbonato de calcio micronizada. Por lo tanto se aprecia que la al menos una fuente de carbonato de calcio del paso a) tenga una mediana ponderada de tamaño de partícula d_{50} de 0.1 a $500.0\ \mu\text{m}$, como se midió por Sedigraph 5100 o por Malvern Mastersizer 2000 usando el modelo de dispersión de luz Fraunhofer.

35 De acuerdo con una realización de la presente invención, la al menos una fuente de carbonato de calcio del paso a) tiene una mediana ponderada de tamaño de partícula d_{50} de 0.1 a $150.0\ \mu\text{m}$, preferiblemente de 0.1 a $100.0\ \mu\text{m}$ y más preferiblemente de 0.5 a $60.0\ \mu\text{m}$, según se midió por Sedigraph 5100. Lo más preferiblemente, la al menos una fuente de carbonato de calcio del paso a) tiene una mediana ponderada de tamaño de partícula d_{50} de 5.0 a $40.0\ \mu\text{m}$, según se midió por Sedigraph 5100 o por Malvern Mastersizer 2000.

40 A lo largo del presente documento, el "tamaño de partícula" de la al menos una fuente de carbonato de calcio se describe por su distribución de tamaños de partículas. El valor d_x representa el diámetro relativo al cual $x\%$ en peso de las partículas tienen diámetros menores que d_x . Esto indica que el valor d_{20} es el tamaño de partícula al cual 20.0% en peso de todas las partículas son más pequeñas, y el valor de d_{75} es el tamaño de partícula al cual 75.0% en peso de todas las partículas son más pequeñas. El valor d_{50} es, por lo tanto, la mediana ponderada de tamaño de partícula, es decir, 50.0% en peso de todos los granos son más grandes o más pequeños que este tamaño de partícula. Para el propósito de la presente invención, el tamaño de partícula se especifica como una mediana ponderada de tamaño de partícula d_{50} a menos que se indique lo contrario. Para determinar el valor d_{50} de una mediana ponderada de tamaño de partícula para partículas que tienen un valor de d_{50} entre 0.1 y $500.0\ \text{mm}$, se puede usar un dispositivo Sedigraph 5100 de la compañía Micromeritics, EEUU, o un dispositivo Mastersizer 2000 de la compañía Malvern Instruments Ltd, Reino Unido, que usan el modelo de dispersión de luz Fraunhofer.

50 Se aprecia que al menos una fuente de carbonato de calcio de la presente invención, preferiblemente seleccionada entre carbonato de calcio molido natural (GCC o NGCC), un carbonato de calcio precipitado (PCC), carbonato de calcio modificado superficialmente y mezclas de los mismos, pueda proporcionarse en forma de un polvo.

55 Alternativamente, la al menos una fuente de carbonato de calcio de la presente invención, preferiblemente seleccionada entre carbonato de calcio molido natural (GCC o NGCC), un carbonato de calcio precipitado (PCC), carbonato de calcio modificado superficialmente y mezclas de los mismos, se puede proporcionar en la forma de una pasta acuosa.

- Si la al menos una fuente de carbonato de calcio se proporciona como una pasta acuosa, la pasta acuosa preferiblemente tiene contenido de sólidos desde 0.1 a 75.0 % en peso, en base al peso total de la pasta acuosa. Por ejemplo, la pasta acuosa de la al menos una fuente de carbonato de calcio proporcionada en el paso a) del procedimiento tiene contenido de sólidos de 1.0 a 60.0 % en peso y lo más preferiblemente de 5.0 a 50.0 % en peso, en base al peso total de la pasta acuosa.
- Preferiblemente, la al menos una fuente de carbonato de calcio de la presente invención, preferiblemente seleccionada entre carbonato de calcio molido natural (GCC o NGCC), un carbonato de calcio precipitado (PCC), carbonato de calcio modificado superficialmente y mezclas de los mismos, se proporciona en la forma de un polvo.
- Caracterización del paso b): provisión de una solución acuosa
- De acuerdo con el paso b) del procedimiento del procedimiento de la presente invención, se proporciona una solución acuosa. Se aprecia que la solución acuosa tenga un valor de pH de 0.0 a 7.0.
- Se aprecia que la solución acuosa proporcionada en el paso b) del procedimiento del presente procedimiento puede ser cualquier solución acuosa que tenga un valor de pH de 0.0 a 7.0.
- El término solución "acuosa" se refiere a un sistema, en el que la fase líquida comprende, preferiblemente consiste en agua. Sin embargo, dicho término no excluye que la solución acuosa comprenda cantidades menores de al menos un solvente orgánico miscible en agua seleccionado del grupo que comprende metanol, etanol, acetona, acetonitrilo, tetrahidrofurano y mezclas de los mismos. Si la solución acuosa comprende al menos un solvente orgánico miscible en agua, la solución acuosa comprende al menos un solvente orgánico miscible en agua en una cantidad de 1.0 a 40.0% en peso preferiblemente de 1.0 a 30.0% en peso y lo más preferiblemente de 1.0 a 25.0% en peso, en base al peso total de la solución acuosa. Por ejemplo, la solución acuosa consiste en agua. Si la solución acuosa consiste en agua, el agua que se usa puede ser cualquier agua disponible, como agua del grifo y/o agua desionizada y/o agua de lluvia. De acuerdo con la presente invención, la solución acuosa proporcionada en el paso b) es la solución acuosa obtenida por el presente procedimiento, es decir, después de separar la sal/sales insolubles en agua de la al menos una base conjugada y/o el al menos un catión metálico de la mezcla de reacción, por ejemplo obtenido después del paso g) del procedimiento.
- Si la solución acuosa proporcionada en el paso b) es la solución acuosa obtenida por el presente procedimiento, es decir, después de separar la sal/sales insolubles en agua de al menos una base conjugada y/o al menos un catión metálico de la mezcla de reacción, la pasta acuosa puede todavía comprender cantidades de trazas de al menos una base conjugada y/o al menos un catión metálico. Por ejemplo, si la solución acuosa proporcionada en el paso b) del procedimiento es la solución acuosa obtenida por el procedimiento instantáneo, es decir, después del paso g) del procedimiento, la cantidad de al menos una base conjugada y/o al menos un catión metálico en la solución acuosa es $\leq 15.0\%$ en peso, preferiblemente $\leq 10.0\%$ en peso y lo más preferiblemente $\leq 5.0\%$ en peso, por ejemplo $<3.0\%$ en peso o $\leq 1.0\%$ en peso, en base al peso total de la solución acuosa.
- Caracterización del paso c): provisión de una preparación ácida
- De acuerdo con el paso c) del procedimiento de la presente invención, se proporciona una preparación ácida. Se aprecia que la preparación ácida comprende al menos una base conjugada y/o al menos un catión metálico.
- Se aprecia que la preparación ácida proporcionada en la etapa c) del presente procedimiento puede ser cualquier preparación ácida que requiera neutralización y/o la eliminación de al menos una base conjugada y/o catión metálico.
- Por consiguiente, la preparación ácida comprende al menos una base conjugada y/o al menos un catión metálico.
- El término "al menos una base conjugada" en el significado de la presente invención indica que la preparación ácida comprende uno o más tipos de bases conjugadas.
- En una realización de la presente invención, la preparación ácida comprende un tipo de bases conjugadas. Alternativamente, la preparación ácida comprende dos o más tipos de bases conjugadas. Por ejemplo, la preparación ácida comprende dos o tres tipos de bases conjugadas. Preferiblemente, la preparación ácida comprende un tipo de base conjugada.
- La al menos una base conjugada se deriva preferiblemente de un ácido que tiene un valor de pK_a de ≤ 15 , preferiblemente, de 15 a -10, más preferiblemente de 10 a -10 y lo más preferiblemente de 5 a -10.
- Por ejemplo, la al menos una base conjugada se selecciona de al menos una base conjugada monovalente, al menos una base conjugada divalente, al menos una base conjugada trivalente y mezclas de los mismos.
- El término "al menos una base conjugada monovalente" en el sentido de la presente invención indica que la al menos una base conjugada monovalente comprende uno o más tipos de bases conjugadas monovalentes.
- En una realización de la presente invención, la al menos una base conjugada monovalente comprende, preferiblemente consiste en, un tipo de bases conjugadas monovalentes. Alternativamente, la al menos una base

conjugada monovalente comprende, preferiblemente consiste en, dos o más tipos de bases conjugadas monovalentes. Por ejemplo, la al menos una base conjugada monovalente comprende, preferiblemente consiste en, dos o tres tipos de bases conjugadas monovalentes. Preferiblemente, la al menos una base conjugada monovalente comprende, preferiblemente consiste en, un tipo de bases conjugadas monovalentes.

- 5 Por ejemplo, la al menos una base conjugada monovalente es seleccionada de HS^- , HCO_3^- , CN^- , CH_3COO^- , HCOO^- , F^- , Cl^- , I^- , H_2PO_4^- , NO_2^- , NO_3^- , HSO_4^- , ClO_4^- y mezclas de los mismos.

El término "al menos una base conjugada divalente" en el sentido de la presente invención indica que la al menos una base conjugada divalente comprende uno o más tipos de bases conjugadas divalentes.

- 10 En una realización de la presente invención, la al menos una base conjugada divalente comprende, preferiblemente consiste en, un tipo de bases conjugadas divalentes. Alternativamente, la al menos una base conjugada divalente comprende, preferiblemente consiste en, dos o más tipos de bases conjugadas divalentes. Por ejemplo, la al menos una base conjugada divalente comprende, preferiblemente consiste en, dos o tres tipos de bases conjugadas divalentes. Preferiblemente, la al menos una base conjugada divalente comprende, preferiblemente consiste en, un tipo de bases conjugadas divalentes.

- 15 Por ejemplo, la al menos una base conjugada divalente es seleccionada de S^{2-} , CO_3^{2-} , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} y mezclas de los mismos.

El término "al menos una base conjugada trivalente" en el sentido de la presente invención indica que la al menos una base conjugada trivalente comprende uno o más tipos de bases conjugadas trivalentes.

- 20 En una realización de la presente invención, la al menos una base conjugada trivalente comprende, preferiblemente consiste en, un tipo de bases conjugadas trivalentes. Alternativamente, la al menos una base conjugada trivalente comprende, preferiblemente consiste en, dos o más tipos de bases conjugadas trivalentes. Por ejemplo, la al menos una base conjugada trivalente comprende, preferiblemente consiste en, dos o tres tipos de bases conjugadas trivalentes. Preferiblemente, la al menos una base conjugada trivalente comprende, preferiblemente consiste en, un tipo de bases conjugadas trivalentes.

- 25 Por ejemplo, la al menos una base conjugada trivalente es PO_4^{3-} .

En una realización de la presente invención, la preparación ácida comprende solamente un tipo de bases conjugadas, es decir un tipo de bases conjugadas monovalentes o un tipo de bases conjugadas divalentes o un tipo de bases conjugadas trivalentes.

- 30 Alternativamente, la preparación ácida puede comprender una mezcla de al menos una base conjugada monovalente y/o al menos una base conjugada divalente y/o al menos una base conjugada trivalente. Preferiblemente, la preparación ácida comprende una mezcla de al menos una base conjugada monovalente y al menos una base conjugada divalente y al menos una base conjugada trivalente.

Adicionalmente, la preparación ácida puede comprender al menos un catión metálico.

- 35 El término "al menos un catión metálico" en el sentido de la presente invención indica que la preparación ácida comprende uno o más tipos de cationes metálico.

En una realización de la presente invención, la preparación ácida comprende un tipo de cationes metálicos. Alternativamente, la preparación ácida comprende dos o más tipos de cationes metálicos. Por ejemplo, la preparación ácida comprende dos o tres tipos de cationes metálicos. Preferiblemente, la preparación ácida comprende un tipo de cationes metálicos.

- 40 Se aprecia que el al menos un catión metálico puede ser cualquier sal estable que forme cationes, es decir, una sal que pueda precipitarse como tal.

Por ejemplo, el al menos un catión metálico es seleccionado de Ti^{4+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , Zn^{2+} , Cu^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Ag^+ , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} y mezclas de los mismos.

- 45 En una realización de la presente invención, la preparación ácida comprende un tipo de cationes metálicos. Alternativamente, la preparación ácida puede comprender una mezcla de cationes metálicos.

- 50 La preparación ácida es preferiblemente una solución. En otras palabras, la preparación ácida preferiblemente comprende agua. Sin embargo, no se excluye que la preparación ácida comprenda cantidades menores de al menos un solvente orgánico miscible en agua. Por ejemplo, el al menos un solvente orgánico miscible en agua se selecciona preferiblemente de metanol, etanol, acetona, acetonitrilo, tetrahidrofurano y mezclas de los mismos. Si la preparación ácida comprende al menos un solvente orgánico miscible en agua, la preparación ácida comprende el solvente orgánico miscible en agua en una cantidad de 0.01 a 40.0 % en peso preferiblemente de 1.0 a 30.0 % en peso y lo más preferiblemente de 1.0 a 25.0 % en peso, en base al peso total de la preparación ácida.

De este modo, se aprecia que la preparación ácida es preferiblemente una solución ácida acuosa, es decir, la preparación comprende un solvente acuoso en el que solo se observan cantidades menores de partículas sólidas discretas en el solvente acuoso.

5 De esta forma, la al menos una base conjugada y/o al menos un catión metálico es/son preferiblemente al menos una base conjugada soluble en agua y/o al menos un catión metálico soluble en agua. Sin embargo, no se excluye que la preparación ácida comprenda cantidades menores de la al menos una base conjugada y/o el al menos un catión metálico como sal/sales insolubles en agua. Por ejemplo, si la preparación ácida comprende cantidades menores de sal/sales insolubles en agua de la al menos una base conjugada y/o el al menos un catión metálico, la cantidad de la sal/sales insolubles en agua en la preparación ácida es ≤ 5.0 % en peso, preferiblemente ≤ 3.0 % en peso y lo más preferiblemente ≤ 1.0 % en peso, en base al peso total de la preparación ácida. En una realización de la presente invención, la preparación ácida del paso c) del procedimiento es libre de sal/sales insolubles en agua de al menos una base conjugada y/o al menos un catión metálico.

15 Cabe señalar que la preparación ácida puede variar en composición, es decir la al menos una base conjugada y/o el al menos un catión metálico que se va a precipitar a partir de la preparación ácida como sal/sales insolubles en agua, y de ésta forma también puede variar el pH de la preparación ácida en un amplio intervalo.

Sin embargo, la preparación ácida típicamente tiene un valor de pH de -1.0 a 7. Preferiblemente, la preparación ácida tiene un valor de pH de 0.0 a 5.0, y lo más preferiblemente de 0.2 a 3.0.

De ésta forma, la preparación ácida puede ser cualquier preparación ácida obtenida como agua residual o agua de proceso de la industria.

20 Por ejemplo, la preparación ácida del paso c) se selecciona del grupo que comprende, preferiblemente, aguas residuales industriales, aguas residuales urbanas, aguas residuales o aguas de proceso de cervecerías u otras industrias de bebidas, aguas residuales o aguas de proceso en la industria papelera, industria de baterías o industria de reciclaje de baterías, industrias de color, pinturas o recubrimientos, industria de galvanizado, industria minería, aguas residuales agrícolas, aguas residuales de la industria del cuero e industria de curtidos de cuero.

25 Caracterización del paso d): contacto de la solución acuosa con la al menos una fuente de carbonato de calcio

De acuerdo con el paso d) del procedimiento de la presente invención, la solución acuosa del paso b) se pone en contacto con la al menos una fuente de carbonato de calcio del paso a) para obtener una pasta acuosa en la que al menos una parte de la al menos una fuente de carbonato de calcio se disuelve en la fase acuosa de la pasta acuosa como hidrogenocarbonato de calcio.

30 En general, la solución acuosa del paso b) y la al menos una fuente de carbonato de calcio del paso a) pueden ponerse en contacto por cualquier medio convencional conocido por la persona experta.

Se aprecia que el paso d) de contacto se lleva a cabo preferiblemente añadiendo la al menos una fuente de carbonato de calcio del paso a) a la solución acuosa del paso b).

35 En una realización de la presente invención, el paso de poner en contacto la solución acuosa del paso b) con la al menos una fuente de carbonato de calcio del paso a) se lleva a cabo porque la al menos una fuente de carbonato de calcio se añade a la solución acuosa bajo mezcla. Una mezcla suficiente se puede lograr mediante el flujo de la al menos una fuente de carbonato de calcio en la solución acuosa o por agitación, que puede proporcionar una mezcla más completa. En una realización de la presente invención, el paso d) de contacto se lleva a cabo bajo agitación para asegurar una mezcla completa de la al menos una fuente de carbonato de calcio y la solución acuosa. Dicha agitación se puede llevar a cabo continuamente o discontinuamente.

40 De acuerdo con la presente invención, la solución acuosa del paso b) se pone en contacto con la al menos una fuente de carbonato de calcio del paso a) de tal forma que se obtiene una pasta acuosa.

45 De esta forma, se prefiere que la pasta acuosa obtenida en el paso d) del procedimiento tenga contenido de sólidos de 0.01 a 50.0 % en peso, en base al peso total de la pasta acuosa. Por ejemplo, la pasta acuosa obtenida en el paso d) del procedimiento tenga contenido de sólidos de 0.1 a 40.0 % en peso y lo más preferiblemente de 0.2 a 30.0 % en peso, en base al peso total de la pasta acuosa.

50 Si la al menos una fuente de carbonato de calcio se proporciona como una pasta acuosa en el paso a) del procedimiento, la pasta acuosa proporcionada en el paso a) por lo tanto tiene contenido de sólidos más alto que la pasta acuosa obtenida en el paso d) del procedimiento. Es decir, la pasta acuosa proporcionada en el paso a) está diluida adicionalmente con la solución acuosa del paso b) para el contenido objetivo de sólidos, es decir para el contenido de sólidos de 0.01 a 50.0 % en peso, preferiblemente de 0.1 a 40.0 % en peso y lo más preferiblemente de 0.2 a 30.0 % en peso, en base al peso total de la pasta acuosa obtenida en el paso d).

Se aprecia que la preparación ácida proporcionada en el paso c) se neutraliza mediante el uso en el paso e) del procedimiento de la pasta acuosa obtenida en el paso d). Por lo tanto, es un requerimiento del presente procedimiento

que la pasta acuosa obtenida en el paso d) del procedimiento tenga un valor de pH que es mayor que el valor de pH de la preparación ácida proporcionada en el paso c).

5 Por ejemplo, la pasta acuosa obtenida en el paso d) del procedimiento tiene un valor de pH que es aproximadamente normal. Preferiblemente, la pasta acuosa obtenida en el paso d) del procedimiento tiene un valor de pH de 3.0 a 9.0 y más preferiblemente de 5.0 a 8.0.

El pH de la pasta acuosa obtenida en el paso d) del procedimiento se ajusta a un pH objetivo.

El término "ajustado a un pH objetivo" se refiere al ajuste del valor de pH a un valor de pH específico requerido para precipitar la deseada al menos una base conjugada y/o al menos un catión metálico.

10 Por consiguiente, se prefiere que el valor de pH de la pasta acuosa obtenida en el paso d) del procedimiento se ajuste a un valor de pH dependiendo de la al menos una base conjugada y/o al menos un catión metálico presente en la preparación ácida.

Por lo tanto, se prefiere que el paso d) de contacto se lleve a cabo porque el valor de pH de la solución acuosa proporcionada en el paso b) se ajusta a un pH objetivo mediante la adición de la al menos una fuente de carbonato de calcio del paso a).

15 Adicionalmente o alternativamente, el paso d) de contacto se lleva a cabo porque el valor de pH de la solución acuosa proporcionada en el paso b) se ajustó a un pH objetivo mediante la adición del sobrenadante de la mezcla de reacción obtenida en el paso e) del procedimiento y/o paso f) del procedimiento opcional.

20 Se aprecia que el término "sobrenadante" se refiere a la fase líquida acuosa de la mezcla de reacción y que forma así una solución. La fase líquida acuosa de la mezcla de reacción se obtiene separando la sal/sales insolubles en agua de la al menos una base conjugada y/o el al menos un catión metálico de la mezcla de reacción obtenida en el paso e) del procedimiento y/o paso f) del procedimiento opcional.

Adicionalmente o alternativamente, el paso d) de contacto se lleva a cabo porque el valor de pH de la solución acuosa proporcionada en el paso b) se ajustó a un pH objetivo mediante la adición del sobrenadante obtenido en el paso g) del procedimiento.

25 Por ejemplo, el paso d) de contacto se lleva a cabo porque el valor de pH de la solución acuosa proporcionada en el paso b) se ajusta a un pH objetivo, por la adición de la al menos una fuente de carbonato de calcio del paso a) del procedimiento al sobrenadante de la mezcla de reacción obtenido en el paso e) del procedimiento o paso f) del procedimiento. Alternativamente, paso d) de contacto se lleva a cabo porque el valor de pH de la solución acuosa proporcionada en el paso b) se ajustó a un pH objetivo por la adición de la al menos una fuente de carbonato de calcio del paso a) del procedimiento al sobrenadante de la mezcla de reacción obtenido en el paso e) del procedimiento y paso f) del procedimiento.

30 Preferiblemente, el paso d) de contacto se lleva a cabo porque el valor pH de la solución acuosa proporcionada en el paso b) se ajustó a un pH objetivo mediante la adición de la al menos una fuente de carbonato de calcio del paso a) del procedimiento al sobrenadante de mezcla de reacción obtenida en el paso g).

35 De acuerdo con el presente procedimiento, se obtiene una pasta acuosa en el paso d) de contacto en el que al menos una parte de la al menos una fuente de carbonato de calcio se disolvió en la fase acuosa de la pasta acuosa como hidrogenocarbonato de calcio.

La cantidad de hidrogenocarbonato de calcio disuelta en la fase acuosa de la pasta acuosa se puede ajustar a las respectivas necesidades por el pH de la solución acuosa proporcionada en el paso b).

40 Se prefiere que la cantidad de hidrogenocarbonato de calcio disuelta en la fase acuosa de la pasta acuosa sea tal que la cantidad total de iones de carbonato de hidrógeno sea tan alta como sea posible. Por ejemplo, se prefiere que al menos 100 mg/L como equivalente de CaCO_3 , más preferiblemente 200 mg/L como equivalente de CaCO_3 , aún más preferiblemente 500 mg/l como equivalente de CaCO_3 y lo más preferiblemente 1 000 mg/L como equivalente de CaCO_3 de la al menos una fuente de carbonato de calcio se disolvió en la fase acuosa de la pasta acuosa.

45 En una realización de la presente invención, se prefiere que al menos 100 mg/L como equivalente de CaCO_3 , más preferiblemente 200 mg/L como equivalente de CaCO_3 , aún más preferiblemente 500 mg/L como equivalente de CaCO_3 y lo más preferiblemente 1 000 mg/L como equivalente de CaCO_3 del hidrogenocarbonato de calcio en la al menos una fuente de carbonato de calcio, se disuelva en la fase acuosa de la pasta acuosa.

Caracterización del paso e): contacto de la preparación ácida con la pasta acuosa

50 De acuerdo con el paso e) del procedimiento de la presente invención, se puso en contacto la preparación ácida del paso c) con la pasta acuosa obtenida en el paso d) para ajustar el pH de la mezcla de reacción resultante. Es un requerimiento de la presente invención que se ajuste el valor de pH de la mezcla de reacción resultante a un valor de pH que es mayor que el valor de pH de la preparación ácida del paso c) del procedimiento, para precipitar la al menos

una base conjugada y/o el al menos un catión metálico a partir de la preparación ácida como sal/sales insolubles en agua.

Se aprecia que dicho ajuste de pH se requiere para precipitar la al menos una base conjugada y/o el al menos un catión metálico de la preparación ácida proporcionada en el paso c).

5 Por lo tanto, el paso e) de contacto preferiblemente se lleva a cabo de tal manera que la mezcla de reacción obtenida en el paso e) tiene un valor de pH que es mayor que el valor de PH de la preparación ácida del paso c). Se aprecia que el valor de pH objetivo de la mezcla de reacción obtenida en el paso e) depende de la composición de la preparación ácida proporcionada en el paso c), es decir la al menos una base conjugada y/o el al menos un catión metálico que se va a precipitar a partir de la preparación ácida como sal/sales insolubles en agua.

10 Por ejemplo, la mezcla de reacción obtenida en el paso e) tiene un pH de un valor de pH de al menos 1, preferiblemente de al menos 2 y lo más preferiblemente de al menos 3, mayor que el valor de pH de la preparación ácida del paso c).

La pasta acuosa obtenida en el paso d) y la preparación ácida proporcionada en el paso c) pueden ponerse en contacto por cualquier medio convencional conocido por la persona experta.

15 Se aprecia que el paso e) de contacto preferiblemente se lleva a cabo añadiendo la pasta acuosa obtenida en el paso d) a la preparación ácida proporcionada en el paso c). Por ejemplo, la pasta acuosa se añade preferiblemente en la preparación ácida mediante mezclado. Se puede lograr una mezcla suficiente mediante el flujo de la pasta acuosa en la preparación ácida o por agitación, que puede proporcionar una mezcla más completa. En una realización de la presente invención, se lleva a cabo el paso e) de contacto bajo agitación para asegurar una mezcla completa de la pasta acuosa y la preparación ácida. Se puede llevar a cabo dicha agitación continuamente o discontinuamente.

20 Con el fin de asegurar un ajuste adecuado del pH para la pasta acuosa obtenida en el paso d) y de la mezcla de reacción del paso e), los pasos d) y e) del procedimiento se llevan a cabo preferiblemente por separado, tal como en reactores separados.

En una realización de la presente invención, se llevan a cabo el paso d) del procedimiento y paso e) en reactores separados pero sucesivos.

25 El término "sucesivo" en el sentido de la presente invención se refiere a la posición posterior del reactor en la que se lleva a cabo el paso e) del procedimiento después de otro reactor en el que se lleva a cabo el paso d) del procedimiento. Es decir, al menos dos reactores están conectados en serie.

30 Los reactores que pueden configurarse de manera que estén separados pero sucesivos son bien conocidos por la persona experta. Por ejemplo, tales reactores separados pero sucesivos pueden ser cualquier reactor que se pueda conectar a otro reactor mediante, por ejemplo un tubo y opcionalmente equipado con válvulas y bombas para controlar el flujo de líquido entre los reactores.

Por consiguiente, se puede llevar a cabo el paso e) del procedimiento después del paso d) del procedimiento.

En una realización de la presente invención, se llevan a cabo el paso d) del procedimiento y el paso e) en reactores sucesivos pero separados que se pueden configurar en un modo continuo o por lotes.

35 Se aprecia que el paso d) del procedimiento y el paso e) se llevan a cabo preferiblemente en al menos dos reactores separados y sucesivos, más preferiblemente dos o tres, lo más preferiblemente dos, reactores separados y sucesivos, que están conectados en serie.

40 Por ejemplo, se llevan a cabo el paso d) del procedimiento y el paso e) del procedimiento en dos reactores separados y sucesivos. Preferiblemente se lleva a cabo el paso d) del procedimiento en un primer reactor separado y se lleva a cabo el paso f) del procedimiento en un segundo reactor separado pero sucesivo.

Alternativamente, se llevan a cabo el paso d) del procedimiento y el paso e) del procedimiento en tres reactores separados y sucesivos. Preferiblemente se lleva a cabo el paso d) del procedimiento en un primer reactor separado y se lleva a cabo el paso f) del procedimiento en un segundo reactor separado pero sucesivo y en un tercer reactor separado pero sucesivo.

45 Se aprecia que mediante al ajuste del pH de la mezcla de reacción de acuerdo con el paso e) del presente procedimiento, la al menos una base conjugada y/o el al menos un catión metálico presentes en la preparación ácida del paso c) es/son precipitados como sal/sales insolubles en agua.

50 El término "insoluble en agua" en el sentido de la presente invención se refiere a sistemas en los que partículas sólidas discretas se observan en el solvente, es decir la sal/sales insolubles en agua precipitadas forma/forman una suspensión con agua, en la que las partículas de la sal/sales insolubles en agua precipitadas es/son dispersadas en el agua.

- Se aprecia que la cantidad de pasta acuosa en la que al menos una parte de la al menos una fuente de carbonato de calcio se disuelve en la fase acuosa de la pasta acuosa como hidrogenocarbonato de calcio añadidos en el paso e) del procedimiento, es preferiblemente tal que el carbonato de calcio disuelto en la fase acuosa como hidrogenocarbonato de calcio de la pasta acuosa esté presente en una proporción suficiente para hacer reaccionar la
- 5 al menos una base conjugada y/o al menos un catión metálico de la preparación ácida como sal/sales insolubles en agua.
- La precipitación completa de la sal/sales insolubles en agua se puede controlar por conductividad y mediciones de pH.
- De acuerdo con el presente procedimiento, el procedimiento permite la precipitación selectiva de al menos una base conjugada y/o al menos un catión metálico de la preparación ácida.
- 10 Si la preparación ácida proporcionada en el paso c) comprende una mezcla de al menos una base conjugada y al menos un catión metálico o una mezcla de más de un tipo de bases conjugadas o cationes metálicos, se pueden obtener varias sales insolubles en agua. Dichas diversas sales insolubles en agua pueden tener diferentes solubilidades de pH y, por lo tanto, para precipitar las diversas sales insolubles en agua, deben emplearse diferentes pH.
- 15 Por lo tanto, si la preparación ácida proporcionada en el paso c) comprende una mezcla de al menos una base conjugada y al menos un catión metálico o una mezcla de más de un tipo de bases conjugadas o cationes metálicos, el valor de pH de la mezcla de reacción, es decir el sobrenadante de la mezcla de reacción, obtenido en el paso e) puede ser, después de ajustar el pH de la mezcla de reacción resultante a un valor de pH, que es mayor que el valor de pH de la preparación ácida del paso c) del procedimiento para precipitar una primera al menos una base conjugada
- 20 y/o el al menos un catión metálico de la preparación ácida como sal/sales insolubles en agua, ajustado adicionalmente a un pH que es mayor que el valor de pH ajustado en el paso e) para precipitar una segunda o adicionalmente al menos una base conjugada y/o al menos un catión metálico de la preparación ácida como sal/sales insolubles en agua.
- De este modo, se aprecia que el procedimiento puede comprender además el paso f) del procedimiento de aumentar
- 25 paso a paso el valor de pH del sobrenadante de la mezcla de reacción obtenida en el paso e) del procedimiento.
- El aumento paso a paso adicional del valor de pH del sobrenadante de la mezcla de reacción obtenida en el paso e) del procedimiento se puede alcanzar en el paso f) del procedimiento al poner en contacto adicionalmente el sobrenadante de la mezcla de reacción obtenida en el paso e) del procedimiento con la pasta acuosa obtenida en el
- 30 paso d) del procedimiento.
- Adicionalmente o alternativamente, el aumento paso a paso adicional del valor de pH del sobrenadante de la mezcla de reacción en el paso e) del procedimiento se puede alcanzar poniendo en contacto adicionalmente el sobrenadante de la mezcla de reacción obtenida en el paso e) del procedimiento con un componente alcalino convencional. Dichos componentes alcalinos convencionales comprenden, por ejemplo bases solubles en agua y/o componentes reactivos conocidos por la persona experta.
- 35 Por ejemplo, dicho aumento adicional del valor de pH del sobrenadante de la mezcla de reacción en el paso f) del procedimiento se puede llevar a cabo añadiendo al menos una base soluble en agua y/o al menos un componente reactivo adecuado para la precipitación de al menos una base conjugada y/o al menos un catión metálico adicional del sobrenadante de la mezcla de reacción como sal/sales insolubles en agua.
- En una realización de la presente invención, la al menos una base soluble en agua se selecciona del grupo que
- 40 comprende hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de calcio y similares. Se aprecia que la al menos una base soluble en agua está en forma de una solución acuosa o pasta. Tal solución o pasta acuosa es bien conocida por la persona experta. El al menos un componente reactivo puede seleccionarse de floculante, coagulante y similares.
- Por ejemplo, si el pH del sobrenadante de la mezcla de reacción obtenida en el paso e) del procedimiento se incrementará a un valor de pH de hasta 10, por ejemplo para la precipitación de cobre o níquel como sal/sales
- 45 insolubles en agua, se puede añadir hidróxido de calcio como la al menos una base soluble en agua en la forma de una suspensión acuosa.
- En una realización de la presente invención, paso f) del procedimiento se repitió una o más veces.
- Si el paso f) del procedimiento se repite una o más veces, el incremento paso a paso adicional del valor de pH del sobrenadante de la mezcla de reacción obtenida en el paso e) se puede alcanzar poniendo en contacto adicionalmente
- 50 el sobrenadante de la mezcla de reacción obtenida en el paso e) con la pasta acuosa obtenida en un paso d) del procedimiento una o más veces y/o poniendo en contacto la mezcla de reacción obtenida en el paso e) del procedimiento con un componente alcalino una o más veces, es decir añadiendo al menos una base soluble en agua y/o al menos un componente reactivo adecuado para la precipitación de al menos una base conjugada y/o al menos un catión metálico adicional del sobrenadante de la mezcla de reacción como sal/sales insolubles en agua.

- 5 Por ejemplo, se puede alcanzar un aumento paso a paso adicional del valor de pH del sobrenadante de la mezcla de reacción en el paso e) poniendo en contacto adicionalmente el sobrenadante de la mezcla de reacción obtenida en el paso e) con la pasta acuosa obtenida en el paso d) del procedimiento varias veces, por ejemplo hasta que se alcance el valor máximo de pH alcanzable mediante la dosificación de CaCO_3 . Se aprecia que el valor máximo de pH alcanzable mediante la dosificación de CaCO_3 es de aproximadamente 7 a 8.5.
- 10 Alternativamente, el incremento paso a paso adicional del valor de pH del sobrenadante de la mezcla de reacción obtenida en el paso e) se puede alcanzar poniendo en contacto adicionalmente el sobrenadante de la mezcla de reacción obtenida en el paso e) con la pasta acuosa obtenida en el paso d) del procedimiento una o más veces, y poniendo en contacto el sobrenadante de la mezcla de reacción obtenida en el paso e) con un componente alcalino una vez.
- Como se describió anteriormente para los pasos d) y e) del procedimiento, también los pasos e) y f) del procedimiento se llevan a cabo preferiblemente por separado, tal como en reactores separados.
- En una realización de la presente invención, el paso e) y el paso f) del procedimiento se llevan a cabo en reactores separados pero sucesivos.
- 15 Por consiguiente, el paso f) del procedimiento se lleva a cabo después del paso e) del procedimiento.
- Se aprecia que el número de reactores para el paso e) y paso f) del procedimiento dependen del contenido de la preparación ácida que comprende al menos una base conjugada y/o al menos un catión metálico proporcionado en el paso c). En particular, se debe apreciar que el número de reactores para el paso e) y paso f) del procedimiento dependen de la solubilidad del pH de las sales insolubles en agua presentes en la mezcla de reacción obtenida en el paso e). En otras palabras, si la preparación ácida proporcionada en el paso c) comprende más de una base conjugada o catión metálico o una mezcla de al menos una base conjugada y/o al menos un catión metálico que forma sales insolubles en agua que se pueden precipitar a diferentes pH, el número de reactores se puede ajustar a cada pH específico requerido para precipitar las sales insolubles en agua de la mezcla de reacción.
- 20 Por lo tanto, si el paso f) del procedimiento se implementó en el actual procedimiento, el paso e) del procedimiento y el paso f) del procedimiento se llevan a cabo en al menos dos reactores separados y sucesivos. Por ejemplo, el paso e) y el paso f) del procedimiento se llevan a cabo en al menos tres o cuatro reactores separados y sucesivos, tal como en tres reactores separados y sucesivos.
- En una realización de la presente invención, el paso e) del procedimiento y el paso f) del procedimiento se llevan a cabo en tres reactores separados y sucesivos.
- 30 Como el paso e) del procedimiento y el paso f) del procedimiento se llevan a cabo en reactores separados y sucesivos, se aprecia que el paso e) del procedimiento se puede llevar a cabo en un primer reactor separado y segundo reactor separado pero sucesivo. Alternativamente, el paso e) del procedimiento se lleva a cabo en un primer reactor separado. Preferiblemente, el paso e) del procedimiento solamente se lleva a cabo en un primer reactor separado.
- Adicionalmente, se prefiere que el paso f) del procedimiento se lleve a cabo en cada reactor separado y sucesivo que sigue el primer reactor separado y el segundo reactor separado pero sucesivo opcional en el que el paso e) del procedimiento se lleva a cabo. En otras palabras, cada incremento paso a paso adicional del pH para la precipitación de al menos una base conjugada y/o al menos un catión metálico adicional del sobrenadante de la mezcla de reacción obtenida en el paso e) como sal/sales insolubles en agua se lleva a cabo en un reactor separado y sucesivo.
- 35 Por ejemplo, el paso f) del procedimiento se lleva a cabo en uno o dos reactores separados y sucesivos que siguen al primer reactor separado y el segundo reactor separado pero sucesivo opcional en el que paso e) del procedimiento se lleva a cabo.
- Si el paso e) del procedimiento y el paso f) del procedimiento se llevan a cabo en cuatro reactores separados y sucesivos, se lleva a cabo el paso e) del procedimiento preferiblemente en un primer reactor separado y en un segundo reactor separado pero sucesivo, y se lleva a cabo el paso f) del procedimiento en un tercer reactor separado pero sucesivo y en un cuarto reactor separado pero sucesivo.
- 45 Alternativamente, si el paso e) del procedimiento y el paso f) del procedimiento se llevan a cabo en tres reactores separados y sucesivos, el paso e) del procedimiento preferiblemente se lleva a cabo en un primer reactor separado y el paso f) del procedimiento se lleva a cabo en un segundo reactor separado pero sucesivo y en un tercer reactor separado pero sucesivo o el paso e) del procedimiento se lleva a cabo en un primer reactor separado y en un segundo reactor separado pero sucesivo y el paso f) del procedimiento se lleva a cabo en un tercer reactor separado pero sucesivo.
- 50 Por consiguiente, se aprecia que el paso e) del procedimiento se lleva a cabo en un primer reactor separado y en un segundo reactor separado pero sucesivo opcional y el paso f) del procedimiento se lleva a cabo en cada reactor sucesivo pero separado que sigue al primer reactor separado o, si está presente, el segundo reactor separado pero sucesivo.
- 55

- De acuerdo con el presente procedimiento, el pH en el primer reactor separado se ajusta así a un valor de pH que es mayor que el valor de pH de la preparación ácida proporcionada en el paso c). Adicionalmente, el pH en cada reactor sucesivo pero separado que sigue al primer reactor separado o, si está presente, el segundo reactor separado pero sucesivo en el que el paso e) del procedimiento se lleva a cabo, se ajusta paso a paso a un valor de pH que es mayor que el valor de pH de la mezcla de reacción en el reactor anterior, es decir el pH de la mezcla de reacción obtenida en el paso e).
- Por ejemplo, si el paso e) y el paso f) del procedimiento se llevan a cabo en tres reactores separados y sucesivos, el pH en el primer reactor separado y el segundo reactor separado pero sucesivo opcional se ajusta a un valor de pH que es mayor que el valor de pH de la preparación ácida del paso c) y el pH en cada reactor sucesivo pero separado que sigue al primer reactor separado o, si ésta presente, el segundo reactor separado pero sucesivo se ajusta a un valor de pH que es mayor que el valor de pH de la mezcla de reacción en un reactor anterior.
- Si el actual procedimiento comprende el paso f) del procedimiento, por lo tanto se prefiere que el paso d) del procedimiento, el paso e) del procedimiento y el paso f) del procedimiento se lleven a cabo en al menos tres reactores separados y sucesivos, preferiblemente tres a cinco reactores separados y sucesivos, tal como cuatro a cinco reactores separados y sucesivos.
- Si el paso d) del procedimiento, el paso e) del procedimiento y el paso f) del procedimiento opcional se llevan a cabo en cuatro reactores separados y sucesivos, se prefiere que el paso d) del procedimiento se lleve a cabo en un primer reactor separado y el paso e) del procedimiento se lleve a cabo en un segundo reactor separado pero sucesivo y el paso f) del procedimiento se lleve a cabo en un tercer reactor separado pero sucesivo y en un cuarto reactor separado pero sucesivo.
- Si el paso d) del procedimiento, el paso e) del procedimiento y el paso f) del procedimiento opcional se llevan a cabo en cinco reactores separados y sucesivos, se prefiere que el paso d) del procedimiento se lleve a cabo en un primer reactor separado y el paso e) del procedimiento se lleve a cabo en un segundo reactor separado pero sucesivo y en un tercer reactor separado pero sucesivo, y el paso f) del procedimiento se lleve a cabo en un cuarto reactor separado pero sucesivo y en un quinto reactor separado pero sucesivo.
- Se aprecia que el paso f) del procedimiento se realiza sobre el sobrenadante, es decir la solución acuosa, obtenida mediante separación de la sal/sales insolubles en agua de la al menos una base conjugada y/o el al menos un catión metálico de la mezcla de reacción obtenida en el paso e). Si el paso f) del procedimiento se lleva a cabo en más de un reactor separado y sucesivo, cada incremento paso a paso del pH para la precipitación de al menos una base conjugada y/o al menos un catión metálico adicional de la mezcla de reacción como sal/sales insolubles en agua se realiza sobre el sobrenadante, es decir el sobrenadante de la mezcla de reacción obtenida en el reactor anterior.
- Por lo tanto, el actual procedimiento preferiblemente comprende adicionalmente el paso g) del procedimiento de separación de la sal/sales insolubles en agua de la al menos una base conjugada y/o el al menos un catión metálico de la mezcla de reacción obtenida en el paso e) del procedimiento y/o el paso f) del procedimiento.
- Se aprecia que el paso g) del procedimiento separa la mezcla de reacción obtenida en el paso e) del procedimiento y/o el paso f) del procedimiento en una fase sólida y en una fase líquida, cuya fase líquida acuosa se usa ventajosamente como la solución acuosa proporcionada en el paso b) del procedimiento.
- Por ejemplo, el actual procedimiento comprende adicionalmente el paso g) del procedimiento de separación de la sal/sales insolubles en agua de la al menos una base conjugada y/o el al menos un catión metálico de la mezcla de reacción obtenida en el paso e) del procedimiento o el paso f) del procedimiento. Alternativamente, el actual procedimiento comprende adicionalmente el paso g) del procedimiento de separación de la sal/sales insolubles en agua de la al menos una base conjugada y/o el al menos un catión metálico de la mezcla de reacción obtenida en el paso e) del procedimiento y el paso f) del procedimiento. El sobrenadante de la mezcla de reacción, es decir la fase líquida acuosa, obtenida por separación de la sal/sales insolubles en agua de la al menos una base conjugada y/o el al menos un catión metálico de la mezcla de reacción obtenida en el paso e) del procedimiento y/o el paso f) del procedimiento se usa como la solución acuosa proporcionada en el paso b). La implementación del paso g) del procedimiento es de esta forma preferiblemente ventajosa para reducir la huella hídrica del procedimiento porque la preparación de la pasta acuosa en el paso d) de contacto evita el consumo de agua adicional en el procedimiento.
- La separación de la sal/sales insolubles en agua de la al menos una base conjugada y/o el al menos un catión metálico de la mezcla de reacción obtenida en el paso e) y/o el paso f) se pueden llevar a cabo por cualquier técnica de separación conocida por la persona experta. Por ejemplo, tal separación se puede lograr por centrifugación, filtración, asentamiento, sedimentación y posterior decantación.
- Se aprecia que el actual procedimiento se puede configurar como un procedimiento por lotes o un procedimiento continuo.
- Por ejemplo, el presente procedimiento se puede configurar como un procedimiento continuo. Preferiblemente, el presente procedimiento se configura como un procedimiento continuo en el que el sobrenadante de la mezcla de

reacción obtenida después de separar la sal/sales insolubles en agua de la al menos una base conjugada y/o el al menos un catión metálico de la mezcla de reacción se usa como la solución acuosa del paso b).

5 Debe observarse que el procedimiento anterior tiene la ventaja de que se logra una eliminación selectiva de bases conjugadas y/o cationes metálicos de una preparación ácida. Además, debido a la preparación de una pasta acuosa en la que al menos una parte de la al menos una fuente de carbonato de calcio se disuelve en la fase acuosa de la pasta acuosa como hidrogenocarbonato de calcio y el posterior contacto de la preparación ácida con dicha pasta acuosa, el procedimiento puede llevarse a cabo bajo una huella de CO₂ mejorada u optimizada. La implementación de otros pasos del procedimiento como el paso g) del procedimiento y el uso del sobrenadante obtenido como la solución acuosa del paso b) reduce aún más la huella hídrica del procedimiento. Además de esto, el procedimiento instantáneo puede llevarse a cabo sin la necesidad de un equipo específico.

10 Debido a los buenos resultados obtenidos al usar una pasta acuosa en la que al menos una parte de la al menos una fuente de carbonato de calcio se disuelve en la fase acuosa de la pasta acuosa como hidrogenocarbonato de calcio en el actual procedimiento, la presente invención se refiere en un aspecto adicional al uso de una pasta acuosa de al menos una fuente de carbonato de calcio para la precipitación selectiva de al menos una base conjugada y/o al menos un catión metálico de una preparación ácida por neutralización.

15 El término pasta "acuosa" se refiere a un sistema, en el que la fase líquida de la pasta comprende, preferiblemente consiste en, agua. Sin embargo, dicho término no excluye que la fase líquida de la pasta acuosa comprenda cantidades menores de al menos un solvente orgánico miscible en agua seleccionado del grupo que comprende metanol, etanol, acetona, acetonitrilo, tetrahidrofurano y mezclas de los mismos. Si la pasta acuosa comprende al menos un solvente orgánico miscible en agua, la fase líquida de la pasta acuosa comprende el al menos un solvente orgánico miscible en agua en una cantidad de 1.0 a 40.0% en peso preferiblemente de 1.0 a 30.0% en peso y lo más preferiblemente de 1.0 a 25.0% en peso, en base al peso total de la fase líquida de la pasta acuosa. Por ejemplo, la fase líquida de la pasta acuosa consiste en agua. Si la fase líquida de la pasta acuosa consiste en agua, el agua que se va a usar puede ser cualquier agua disponible, como agua del grifo y/o agua desionizada.

20 Se prefiere que la pasta acuosa de al menos una fuente de carbonato de calcio tenga contenido de sólidos de 0.01 a 50.0 % en peso, en base al peso total de la pasta acuosa. Por ejemplo, la pasta acuosa de al menos una fuente de carbonato de calcio tiene contenido de sólidos de 0.1 a 40.0 % en peso y lo más preferiblemente de 0.2 a 30.0 % en peso, en base al peso total de la pasta acuosa.

25 En una realización de la presente invención, la pasta acuosa de al menos una fuente de carbonato de calcio se obtiene poniendo en contacto una solución acuosa que tiene un valor de pH de 0.0 a 7.0 con al menos una fuente de carbonato de calcio. Por lo tanto se prefiere que la pasta acuosa de al menos una fuente de carbonato de calcio tenga un valor de pH de 3.0 a 9.0 y preferiblemente de 5.0 a 8.0.

Es un requerimiento que la pasta acuosa comprenda al menos una fuente de carbonato de calcio.

30 El término "al menos una" fuente de carbonato de calcio en el sentido de la presente invención indica que la fuente de carbonato de calcio comprende, preferiblemente consiste en, una o more fuentes de carbonato de calcio.

En una realización de la presente invención, la al menos una fuente de carbonato de calcio comprende, preferiblemente consiste en, una fuente de carbonato de calcio. Alternativamente, la al menos una fuente de carbonato de calcio comprende, preferiblemente consiste en, dos o más fuentes de carbonato de calcio. Por ejemplo, la al menos una fuente de carbonato de calcio comprende, preferiblemente consiste en, dos o tres fuentes de carbonato de calcio.

35 El término al menos una "fuente de carbonato de calcio" en el sentido de la presente invención se refiere a un compuesto que comprende carbonato de calcio.

Preferiblemente, la al menos una fuente de carbonato de calcio en el sentido de la presente invención se refiere a un material que es seleccionado entre carbonato de calcio molido natural (GCC o NGCC), un carbonato de calcio precipitado (PCC), carbonato de calcio modificado superficialmente y mezclas de los mismos.

40 Si la al menos una fuente de carbonato de calcio es un GCC, el GCC es seleccionado preferiblemente del grupo que comprende mármol, tiza, dolomita, piedra caliza y mezclas de los mismos. Si la al menos una fuente de carbonato de calcio es un PCC, el PCC es seleccionado preferiblemente de las formas cristalinas mineralógicas aragoníticas, vateríticas o calcíticas o mezclas de las mismas.

45 En una realización de la presente invención, la al menos una fuente de carbonato de calcio es un carbonato de calcio molido natural (GCC). Más preferiblemente, la al menos una fuente de carbonato de calcio es un GCC que es seleccionado del grupo que comprende mármol, tiza, dolomita, piedra caliza y mezclas de los mismos.

50 En general, la al menos una fuente de carbonato de calcio comprende carbonato de calcio en una cantidad de ≥ 50.0 % en peso, en base al peso total de la al menos una fuente de carbonato de calcio.

- 5 En una realización de la presente invención, la al menos una fuente de carbonato de calcio comprende carbonato de calcio en una cantidad de ≥ 90.0 % en peso, en base al peso total de la al menos una fuente de carbonato de calcio. Por ejemplo, la al menos una fuente de carbonato de calcio comprende carbonato de calcio en una cantidad de ≥ 95.0 % en peso, en base al peso total de la al menos una fuente de carbonato de calcio. Preferiblemente, la al menos una fuente de carbonato de calcio comprende carbonato de calcio en una cantidad de 97.0 a 99.9 % en peso, en base al peso total de la al menos una fuente de carbonato de calcio.
- 10 Es un requerimiento de la presente invención que la al menos una fuente de carbonato de calcio es una fuente de carbonato de calcio micronizada. Por lo tanto se aprecia que la al menos una fuente de carbonato de calcio tenga una mediana ponderada de tamaño de partícula d_{50} de 0.1 a 500.0 μm según se midió por Sedigraph 5100 o por Malvern Mastersizer 2000.
- 15 En una realización de la presente invención, la al menos una fuente de carbonato de calcio tiene una mediana ponderada de tamaño de partícula d_{50} de 0.1 a 150.0 μm , preferiblemente de 0.1 a 100.0 μm y más preferiblemente de 0.5 a 60.0 μm , según se midió por Sedigraph 5100. Lo más preferiblemente, la al menos una fuente de carbonato de calcio del paso a) tiene una mediana ponderada de tamaño de partícula d_{50} de 5.0 a 40.0 μm , según se midió por Sedigraph 5100 o por Malvern Mastersizer 2000.
- Se aprecia adicionalmente que la pasta acuosa de al menos una fuente de carbonato de calcio comprende hidrogenocarbonato de calcio disuelto en la fase acuosa de la pasta acuosa.
- 20 Se prefiere que la cantidad del hidrogenocarbonato de calcio disuelto en la fase acuosa de la pasta acuosa es tal que la cantidad total de iones de carbonato de hidrógeno es tan alta como sea posible. Por ejemplo, se prefiere que al menos 100 mg/L como equivalente de CaCO_3 , más preferiblemente 200 mg/L como equivalente de CaCO_3 , aún más preferiblemente 500 mg/L como equivalente de CaCO_3 y lo más preferiblemente 1 000 mg/L como equivalente de CaCO_3 de la al menos una fuente de carbonato de calcio se disuelvan como hidrogenocarbonato de calcio en la fase acuosa de la pasta acuosa.
- 25 En una realización de la presente invención, se prefiere que al menos 100 mg/L como equivalente de CaCO_3 , más preferiblemente 200 mg/L como equivalente de CaCO_3 , aún más preferiblemente 500 mg/L como equivalente de CaCO_3 , todavía más preferiblemente 1 000 mg/L como equivalente de CaCO_3 y lo más preferiblemente 1 000 mg/L como equivalente de CaCO_3 de la al menos una fuente de carbonato de calcio se disuelvan como hidrogenocarbonato de calcio en la fase acuosa de la pasta acuosa.
- 30 Los siguientes ejemplos pueden ilustrar adicionalmente la invención, pero no están destinados a restringir la invención a las realizaciones ejemplificadas. Los ejemplos a continuación muestran la capacidad del procedimiento para precipitar selectivamente al menos una base conjugada y/o al menos un catión metálico de una preparación ácida por neutralización:
- Ejemplos**
- Métodos de medición
- 35 Los siguientes métodos de medición se usan para evaluar los parámetros dados en los ejemplos y las reivindicaciones.
- Área superficial específica BET de un material
- Se midió el área superficial específica BET a través del procedimiento BET de acuerdo con ISO 9277 que usa nitrógeno.
- 40 Distribución del tamaño de partícula (% en masa de partículas con un diámetro $<X$) y mediana ponderada de diámetro (d_{50}) de un material en partículas
- Se determinó la mediana ponderada de diámetro de grano y la distribución de masa de diámetro de grano de un material en partículas a través del procedimiento de sedimentación, es decir, un análisis del comportamiento de sedimentación en un campo gravitacional o por difracción láser, es decir, el tamaño de partícula se determina midiendo la intensidad de luz dispersada a medida que un haz de láser pasa a través de una muestra en partículas dispersadas.
- 45 La medición se realizó con un Sedigraph™ 5100 de Micromeritics Instrument Corporation o un Mastersizer 2000 de Malvern Instruments Ltd, Reino Unido, que usan el modelo de dispersión de luz Fraunhofer.
- El método y el instrumento son conocidos por la persona experta y se usan comúnmente para determinar el tamaño de grano de los rellenos y pigmentos. La medición por difracción láser se lleva a cabo en una solución acuosa de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ al 0.1% en peso. Las muestras se dispersan usando un agitador de alta velocidad y supersónicos.
- 50 Medición de pH
- El pH de las muestras acuosas se puede medir con todos los tipos de dispositivos de medición de pH, asegurando un error de medición de ± 0.05 a un pH entre 0 y 2. El pH de las muestras acuosas se midió usando un pH-metro estándar de aproximadamente 22°C ($\pm 1^\circ\text{C}$).

Contenido de sólidos

El contenido de sólidos se midió usando un Analizador de Humedad de Mettler-Toledo HP43. El método y el instrumento son conocidos por la persona experta.

Conductividad

- 5 La conductividad puede medirse con todos los tipos de dispositivos de medición de conductividad que aseguren un error de medición de $\leq 5\%$ entre pH de 0 y 2. Por ejemplo, la conductividad se puede medir usando un Multímetro WTW 3420 o un Sonde Tetra Con 925.

Blancura R457

- 10 La blancura R457 se midió usando un espectrofotómetro (Datacolor Elrepho 3000) equipado con el software Datacolor de acuerdo con el estándar ISO 2469. La medición se llevó a cabo con una iluminación estándar de D65 y un observador estándar de 10°. Además, se usó para la calibración BaSO₄ para el estándar de brillo DIN 5033 de Merck KGaA, Alemania. La calibración se repitió cada seis horas y se verificó midiendo una muestra de referencia.

Ejemplo 1

- 15 El siguiente ejemplo ilustra la precipitación selectiva de bases conjugadas y cationes metálicos definidos a partir de una preparación ácida por neutralización usando el procedimiento de la presente invención a escala de laboratorio.

Los ensayos se realizaron bajo temperatura ambiente, es decir, a una temperatura de 15 a 25 ° C y a presión ambiente.

Se usaron como preparación ácida 6 litros de aguas residuales ácidas de la producción de Tableros Impresos de Circuitos (CPB/PCB) con contenido de metales pesados (montaje de aguas de enjuague y ácidas de diseño-exposición-grabado-registro-contacto-galvanización).

- 20 La siguiente Tabla 1 resume las diferentes fuentes de carbonato de calcio y sus propiedades usadas en el procedimiento para preparación selectiva de al menos una base conjugada y/o al menos un catión metálico de una preparación ácida por neutralización.

Tabla 1: fuente de carbonato de calcio

Muestras ^[1]	Fuente de carbonato de calcio	d ₅₀ [µm]	CaCO ₃ [% en peso]	HCl insoluble [% en peso]
A	Piedra caliza	3.0	99.5	0.1
B	Tiza	2.5	99.6	0.1
C	Mármol	5.5	98.0	2.0

^[1]Todas las fuentes de carbonato de calcio usadas en la presente invención están comercialmente disponibles de Omya International AG, Suiza.

- 25 Las fuentes de carbonato de calcio como se indica en la Tabla 1 se proporcionaron en forma de polvo. A partir de las fuentes de carbonato de calcio y carbonato de calcio acuoso, se prepararon pastas de diferentes contenidos de sólidos

El contenido de sólidos y el pH de las pastas acuosas respectivas se adaptaron a las necesidades requeridas tales como la capacidad de bombeo. Por ejemplo, se preparó una pasta de carbonato de calcio acuosa de la muestra C que tenía un contenido de sólidos del 35.0% en peso, en base al peso total de la pasta acuosa, un pH de 8.45 y una conductividad de 320 mS/cm.

- 30 La dosificación de las pastas de carbonato de calcio (pasta 1 que comprende piedra caliza o pasta 2 que comprende mármol) en la preparación ácida se basa en la cinética de reacción, y por lo tanto se analizó el agua residual ácida usada como la preparación ácida antes de llevar a cabo el actual procedimiento por IC para aniones e ICP-OES para cationes. En las aguas residuales ácidas usadas como preparación ácida, el contenido de ácido fue generado básicamente por iones de SO₄²⁻ -la composición de las aguas residuales se muestra en la Tabla 2. En la Tabla 3 se muestran más datos de especificación.

Tabla 2: Composición de agua residual [ppm]

Cl ⁻	S ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	NO ₃ ⁻	Al	Cu	Fe	Ni	Zn
1 100	8 100	40	10	1	950	220	3	2

Tabla 3: Especificación y calidad de aguas residuales

	pH	Contenido de sólidos [mg/L]	Conductividad [mS/cm]
Aguas residuales ácidas	0.5 - 1.3	0.01 - 0.3	30-40

5 El procedimiento se llevó a cabo porque la respectiva pasta de carbonato de calcio (es decir, la pasta 1 o pasta 2) se dosificó en la preparación ácida bajo agitación de manera que el carbonato de calcio está presente en la respectiva proporción estequiométrica requerida para la neutralización del pH. La precipitación en este ejemplo se llevó a cabo sin la adición de otros aditivos tales como floculantes o coagulantes

10 Se controló la precipitación por conductividad estándar y mediciones de pH. Dicha medición de conductividad también es posible si las aguas residuales originales no se analizan exactamente de antemano. Los resultados de la precipitación selectiva se pueden recopilar a partir de la Fig. 1, que muestra puntos de precipitación, por ejemplo, yeso blanco (punto 2), sales de Fe (punto 3) y sales de Cu (punto 4). La curva de color gris claro se obtuvo por dosificación de una pasta de CaCO₃ de piedra caliza, y la curva de color gris oscuro se obtuvo por dosificación de una pasta de CaCO₃ de mármol.

15 La precipitación del yeso blanco se obtuvo dosificando 13.29 g/L de CaCO₃ (a pH = 2) en el residuo ácido industrial como se muestra en la Tabla 7. La precipitación de hidróxidos de hierro se realizó al dosificar 1.5 g/L de CaCO₃ (a pH = 2.95) en el sobrenadante obtenido después de la eliminación del yeso blanco. La precipitación de hidróxidos de cobre se realizó dosificando 11.5 g/L de CaCO₃ (a pH = 4.9) sobre el sobrenadante obtenido después de la eliminación del yeso de hierro. Esta precipitación de tres pasos fue la misma para la pasta 1, así como para la pasta 2.

20 En comparación con el tratamiento clásico con leche de cal, también mostrado en la Figura 1 (línea superior quebrada), el actual procedimiento permite la precipitación selectiva de bases conjugadas así como cationes metálicos que pueden ser reutilizados como materia prima para otras aplicaciones. El agua residual ácida usada como preparación ácida se puede declarar como materia prima para la producción de yeso blanco con un alto grado de blancura (> 80%). Por el contrario, el precipitado obtenido a partir del tratamiento de cal clásico debe disponerse como residuo multivalente.

25 La composición de los precipitados obtenidos usando la pasta 1 (que comprende piedra caliza) o la pasta 2 (que comprende mármol) se muestra en la Tabla 4. Los hidratos de Fe y Cu están incrustados en estructuras de yeso y de calcita precipitadas.

Tabla 4: Composición de precipitados

	Precipitación 2	Precipitación 3 Fe ^[3]	Precipitación 4 Cu ^[4]
	Yeso / rendimiento [g/l]	Yeso / Calcita / rendimiento [g/l]	Yeso / Calcita / rendimiento [g/l]
Mármol	100 % en peso / 8.5	85 % en peso / 15 % en peso / 3.5	45 % en peso / 55 % en peso / 2
Piedra caliza	100 % en peso / 9.5	60 % en peso / 40 % en peso / 2	20 % en peso / 80 % en peso / 0.5
[3] Contenido de Fe en pasta - 100 % en peso de cantidad de origen en aguas residuales			
[4] Contenido de Cu en pasta - 99.2 % en peso de cantidad de origen en aguas residuales.			

30 Con respecto a la precipitación selectiva de los cationes de Fe y Cu de la fase líquida del agua residual ácida usando la pasta 1 (que comprende piedra caliza) en el actual procedimiento, los datos obtenidos por conductividad y mediciones de pH se resumen en la Tabla 5. A partir de los datos, se puede deducir que fue posible descargar 3 cargas de sales insolubles en agua.

Tabla 5: Precipitación de cationes de Fe y Cu

Muestra	pH	Conductividad (mS/cm)	Fe (ppm)	Cu (ppm)
origen	1.12	35	220	950
1	1.19	32	215	950
2	1.29	30	220	970

3	1.39	24	215	900
4	1.71	17	200	930
5	2.00	14	220	990
6	2.60	11	190	910
7	3.40	9	0.09	805
8	4.00	9	< 0.01	620
9	4.50	9	< 0.01	110
10	4.90	8	< 0.01	55
11	5.05	7.5	< 0.01	40
12	5.23	6.8	< 0.01	10
13	5.35	6.5	< 0.01	
14	5.65	6	< 0.01	1.8
15	6.00	5.6	< 0.01	1.3
16	6.15	5.3	< 0.01	0.8
17	6.30	4.4	< 0.01	0.5

La precipitación cualitativa con cantidades cuantitativas de sales insolubles en agua se puede controlar por el tiempo de retención, la secuencia de dosificación de los agentes respectivos, la temperatura y la descarga de pasta.

- 5 El objetivo principal del actual procedimiento es enriquecer sólidos a través de la precipitación. El actual procedimiento aumenta el crecimiento de cristales y, por lo tanto, permite la precipitación. El contenido de sólidos de la solución obtenida después de separar los precipitados por centrifugación o sedimentación fue aproximadamente 0. El área superficial específica de la pasta precipitada disminuye usando el actual procedimiento y es de 0.1 a 10.0 m²/g, medida usando nitrógeno y el método BET. Por el contrario, el tratamiento clásico con leche de cal da como resultado una pasta que tiene un área superficial específica de <20.0 m²/g, medida usando nitrógeno y el método BET.

10 Ejemplo 2

El siguiente ejemplo ilustra la precipitación selectiva de al menos una base conjugada y/o al menos un catión metálico de una preparación ácida de composición desconocida por neutralización usando el procedimiento de la presente invención a escala industrial.

Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente, es decir, a una temperatura de 15 a 25 ° C.

- 15 Se usó como preparación ácida aguas residuales ácidas de la producción de Tableros Impresos de Circuitos (CPB/PCB) con contenidos de metales pesados (ensamblaje de aguas de enjuague y ácidas a partir de diseño-exposición-grabado-registro-contacto-galvanizado).

- 20 La prueba se realizó con 1 000 litros de aguas residuales de CPB mixto en modo por lotes (pasos). La composición exacta de las bases conjugadas y los cationes metálicos en las aguas residuales era desconocida cuando se entregó. El análisis de las aguas residuales originales se realizó antes o después de la prueba.

Los datos básicos de las aguas residuales ácidas se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6: Datos básicos del agua residual ácida

Paso	pH	Conductividad El. (mS/cm)	Fe (ppm)	Cu (ppm)	Ag (ppm)	Ni (ppm)	Zn (ppm)	SO ₄ ²⁻ (ppm)	Cl ⁻ (ppm)	PO ₄ ³⁻ (ppm)	NO ₃ ⁻ (ppm)
origen	0.45	61.9	alto	alto	bajo	bajo	bajo	alto	alto	bajo	bajo

Para la neutralización y la precipitación, se ha preparado una pasta de carbonato de calcio que comprende mármol como se describió en la Tabla 1. La pasta de carbonato de calcio tenía un contenido de sólidos de 50.0% en peso, en base al peso total de la pasta.

5 El procedimiento se llevó a cabo porque la pasta de carbonato de calcio se dosificó en la preparación ácida bajo agitación de modo que el carbonato de calcio está presente en la proporción estequiométrica respectiva requerida para la neutralización del pH. A cada paso de dosificación le siguió un tiempo de espera para la precipitación completa y la posterior filtración de la suspensión (clarificación por centrifugación y filtro prensa de fase sólida alta).

10 La precipitación se llevó a cabo paso a paso controlando el pH, la conductividad y el carácter de los precipitados. La precipitación selectiva adicional se realizó dosificando un 2^{do} agente para aumentar aún más el pH y la precipitación de metales con un producto de solubilidad de pH más alto tal como Ni y Zn. Ca(OH)₂ se usó como el 2^{do} agente. Los pasos únicos de dosificación se llevaron a cabo como se describe en la Tabla 7.

Tabla 7: Pasos de dosificación

Paso	Agente de dosificación	Sólido de dosificación [g/l]	Pasta de dosificación [ml/l]	Comentario
origen	-	-	-	Procedimiento similar a las pruebas de laboratorio
1	Mármol	13.29	18.4	Pasta con 0.5 kg/kg - yeso
2	Mármol	1.07	1.5	"yeso rojo"
3	Mármol	15.37	21.3	"calcita azul"
4	Ca(OH) ₂	3.5	9	pH hasta 10.75

15 La dosificación total de mármol fue 29.73 g/l en base a la finalización del equilibrio estequiométrico, es decir, suponiendo que el 90% de los aniones contenga SO₄²⁻, de modo que la concentración molar ascendió a 0.35 mol/l de H⁺, que corresponde a una dosificación total de 66.8 g/l de mármol para la neutralización.

20 Por lo tanto, la cantidad total de mármol fue 45.0% en peso, en base a la dosificación total de mármol. Esto se confirmó porque el pH ya no cambiaba. Además, el tiempo de dosificación para la precipitación de Cu fue de 40 minutos, a partir de la adición de la pasta de carbonato de calcio, y la precipitación de Cu se completó después de 40 minutos de tiempo de reacción.

25 Se midió el contenido de sólidos del agua residual ácida resultante, obtenida después de cada paso de precipitación de las respectivas fases sólidas altas, después de la centrifugación (usando la centrifuga Alfa Laval Clara 20 de Alfa Laval, Suecia) y de las respectivas tortas de filtración. Las tortas de filtración se obtuvieron utilizando una prensa de filtro de presión por lotes móvil de 10 litros de capacidad de Clear Creek Systems, EEUU, a una presión máxima de 7 bares. Los filtrados obtenidos y las aguas residuales ácidas originales se examinaron en busca de aniones y cationes. Los datos se resumen en las Tablas 8 y 9.

Tabla 8: Análisis de las aguas residuales y filtrados originales

Paso	pH	Conductividad El. (mS/cm)	Fe (ppm)	Cu (ppm)	Ag (ppm)	Ni (ppm)	Zn (ppm)	SO ₄ ²⁻ (ppm)	Cl ⁻ (ppm)	PO ₄ ³⁻ (ppm)	NO ₃ ⁻ (ppm)
origen	0.45	61.91	230	1 090	0.24	7.4	0.6	16 900	950	30	15
1	2.65	15.45	230	1 090	-	7.4	0.6	3 529	950	15	13
2	4.75	11.22	0.2	1 090	-	7.4	0.6	2 590	910	-	13
3	5.86	8.82	-	18	-	7.2	0.6	2 010	905	-	11
4	10.75	8.02	-	-	-	0.07	0.05	1 960	895	-	10

Tabla 9: Análisis de los filtrados, fase sólida y torta de filtración alta

Paso	Contenido de sólidos de solución [%]	Contenido de sólidos de centrifuga [%]	Contenido de sólidos de torta de filtración [%]	Contenido de sólidos de yeso [%]	Fe [g/kg]	Cu [g/kg]	Zn,Ni, [g/kg]	Brillo L* [%]
Orig.	-	-	-	-		-	-	-
1	2.51	36.30	59.90	100.00	-	-	-	93.35
2	1.53	10.73	54.90	36.40	31.00	-	-	-
3	2.30	35.00	69.00	2.00	-	43.25	-	-
4	0.87	11.35	19.97	11.30	-	-	1.70	-

Los precipitados obtenidos se analizaron adicionalmente con respecto al área superficial específica (BET) así como a su distribución de tamaño de partícula. Los datos obtenidos se resumen en la Tabla 10.

5

Tabla 10: Datos de pigmentos de precipitados

Paso	SSA [m ² /g]	d ₁₀ [%]	d ₅₀ [%]	d ₉₉ [%]
Origen	-	-	-	-
1	1.91	1.50	10.93	60.04
2	13.01	0.90	2.50	23.75
3	6.80	1.20	5.30	28.11
4	5.05	2.30	5.33	32.10

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación selectiva de al menos una base conjugada y/o al menos un catión metálico de una preparación ácida por neutralización, donde el procedimiento comprende los pasos de:
- 5 a) proporcionar al menos una fuente de carbonato de calcio que tiene una mediana ponderada de tamaño de partícula d_{50} de 0.1 a 500.0 μm en la forma de un polvo o una pasta acuosa,
- b) proporcionar una solución acuosa que tiene un valor de pH de 0.0 a 7.0,
- c) proporcionar una preparación ácida que comprende al menos una base conjugada y/o al menos un catión metálico,
- 10 d) poner en contacto la solución acuosa del paso b) con la al menos una fuente de carbonato de calcio del paso a) para obtener una pasta acuosa en la que al menos una parte de la al menos una fuente de carbonato de calcio se disuelve en la fase acuosa de la pasta acuosa como hidrogenocarbonato de calcio,
- e) poner en contacto la preparación ácida del paso c) con la pasta acuosa obtenida en el paso d) para ajustar el pH de la mezcla de reacción resultante a un valor de pH que es mayor que el valor de pH de la preparación ácida del paso c) del procedimiento, para precipitar la al menos una base conjugada y/o el al menos un catión metálico de la preparación ácida como sal/sales insolubles en agua y opcionalmente el paso f) del procedimiento del incremento
- 15 paso a paso del valor de pH del sobrenadante de la mezcla de reacción obtenida en el paso e) del procedimiento,
- en el que el paso d) de contacto se lleva a cabo porque el valor de pH de la solución acuosa proporcionada en el paso b) del procedimiento se ajustó a un pH objetivo por
- i) la adición de la al menos una fuente de carbonato de calcio proporcionada en el paso a) del procedimiento, y/o
- 20 ii) la adición del sobrenadante de la mezcla de reacción obtenida en el paso e) del procedimiento y/o paso f) del procedimiento si está presente, y en el que el procedimiento es un procedimiento continuo, y en el que el sobrenadante de la mezcla de reacción obtenido después de separar la sal/sales insolubles en agua de la al menos una base conjugada y/o el al menos un catión metálico de la mezcla de reacción se usa como la solución acuosa del paso b) del procedimiento.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la al menos una fuente de carbonato de calcio del paso
- 25 a) del procedimiento es un carbonato de calcio molido natural y/o carbonato de calcio precipitado y/o carbonato de calcio modificado superficialmente, preferiblemente carbonato de calcio molido natural.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la fuente de carbonato de calcio molido natural (GCC) es seleccionada de mármol, tiza, dolomita, piedra caliza y mezclas de los mismos y/o el carbonato de calcio precipitado (PCC) es seleccionado de una o más de las formas cristalinas mineralógicas aragoníticas, vateríticas y calcíticas.
- 30 4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la al menos una fuente de carbonato de calcio
- a) tiene una mediana ponderada de tamaño de partícula d_{50} de 0.1 a 150.0 μm preferiblemente de 0.1 a 100.0 μm y más preferiblemente de 0.5 a 60.0 μm , y/o
- 35 b) contiene carbonato de calcio en una cantidad de $\geq 90.0\%$ en peso, preferiblemente $\geq 95.0\%$ en peso, y lo más preferiblemente de 97.0 a 99.9 % en peso, en base al peso total de la al menos una fe de carbonato de calcio.
5. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la preparación ácida del paso c) del procedimiento
- 40 a) es seleccionada de aguas residuales industriales, aguas residuales urbanas, aguas residuales o aguas de proceso de cervecerías u otras industrias de bebidas, aguas residuales o aguas de proceso en la industria del papel, industria de baterías o industria de reciclaje de baterías, industrias de color, pinturas o recubrimientos, industria de galvanización, industria minera, aguas residuales agrícolas, aguas residuales de la industria del cuero e industria de curtido del cuero, y/o
- b) tiene un valor de pH que está debajo del valor de pH de la pasta acuosa obtenida en el paso d) del procedimiento, preferiblemente de -1.0 a 7.0, más preferiblemente de 0.0 a 5.0, y lo más preferiblemente de 0.2 a 3.0.
- 45 6. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la pasta acuosa obtenida en el paso d) del procedimiento
- a) tiene contenido de sólidos de 0.01 a 50.0 % en peso, preferiblemente de 0.1 a 40.0 % en peso y lo más preferiblemente de 0.2 a 30.0 % en peso, en base al peso total de la pasta acuosa, y/o
- b) tiene un valor de pH de 3.0 a 9.0 y preferiblemente de 5.0 a 8.0.

7. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el paso e) de contacto se lleva a cabo de manera que la mezcla de reacción obtenida tiene un valor de pH que es mayor que el valor de pH de la preparación ácida del paso c).
- 5 8. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el paso d) y paso e) del procedimiento se llevan a cabo en un reactor sucesivo pero separados.
- 10 9. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el paso f) del procedimiento se lleva a cabo añadiendo la pasta acuosa obtenida en el paso d) del procedimiento y/o al menos una base soluble en agua tal como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de calcio y similares en forma de una solución acuosa o pasta y/o al menos un componente reactivo, tal como un floculante, coagulante y similares, adecuados para la precipitación de al menos una base conjugada y/o al menos un catión metálico adicional del sobrenadante de la mezcla de reacción como sal/sales insolubles en agua.
- 15 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el paso e) del procedimiento y el paso f) del procedimiento se llevan a cabo en reactores sucesivos pero separados, como tres reactores separados y sucesivos, preferiblemente el paso e) del procedimiento se lleva a cabo en un primer reactor separado y en un segundo reactor separado pero sucesivo opcional y el paso f) del procedimiento se lleva a cabo en cada reactor sucesivo pero separado que sigue al primer reactor separado o, si está presente, el segundo reactor separado pero sucesivo.
- 20 11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el pH en el primer reactor separado y en el segundo reactor separado pero sucesivo opcional se ajusta a un valor de pH que es mayor que el valor de pH de la preparación ácida del paso c) del procedimiento, y el pH en cada reactor sucesivo pero separado que sigue al primer reactor separado o, si está presente, el segundo reactor separado pero sucesivo se ajusta a un valor de pH que es mayor que el valor de pH de la mezcla de reacción en un reactor anterior.
- 25 12. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el procedimiento comprende adicionalmente el paso g) del procedimiento de separación de la sal/sales insolubles en agua de la al menos una base conjugada y/o el al menos un catión metálico de la mezcla de reacción obtenida en el paso e) del procedimiento y/o el paso f) del procedimiento.
- 30 13. El uso de una pasta acuosa de al menos una fuente de carbonato de calcio para la precipitación selectiva de al menos una base conjugada y/o al menos un catión metálico de una preparación ácida por neutralización de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 12, en el que la al menos una fuente de carbonato de calcio tiene una mediana ponderada de tamaño de partícula d_{50} de 0.1 a 500.0 μm .
- 35 14. El uso de acuerdo con la reivindicación 13, en el que la pasta acuosa de al menos una fuente de carbonato de calcio
- a) tiene contenido de sólidos de 0.01 a 50.0 % en peso, preferiblemente de 0.1 a 40.0 % en peso y lo más preferiblemente de 0.2 a 30.0 % en peso, en base al peso total de la pasta acuosa, y/o
- b) tiene un valor de pH de 3.0 a 9.0 y preferiblemente de 5.0 a 8.0.
- 40 15. El uso de acuerdo con la reivindicación 13 o 14, en el que la al menos una fuente de carbonato de calcio
- a) es un carbonato de calcio molido natural y/o carbonato de calcio precipitado y/o carbonato de calcio modificado superficialmente, preferiblemente carbonato de calcio molido natural, y/o
- b) tiene una mediana ponderada de tamaño de partícula d_{50} de 0.1 a 150.0 μm , preferiblemente de 0.1 a 100.0 μm y más preferiblemente de 0.5 a 60.0 μm , y/o
- c) contiene carbonato de calcio en una cantidad de ≥ 90.0 % en peso, preferiblemente ≥ 95.0 % en peso y lo más preferiblemente de 97.0 a 99.9 % en peso, en base al peso total de la al menos una fuente de carbonato de calcio.

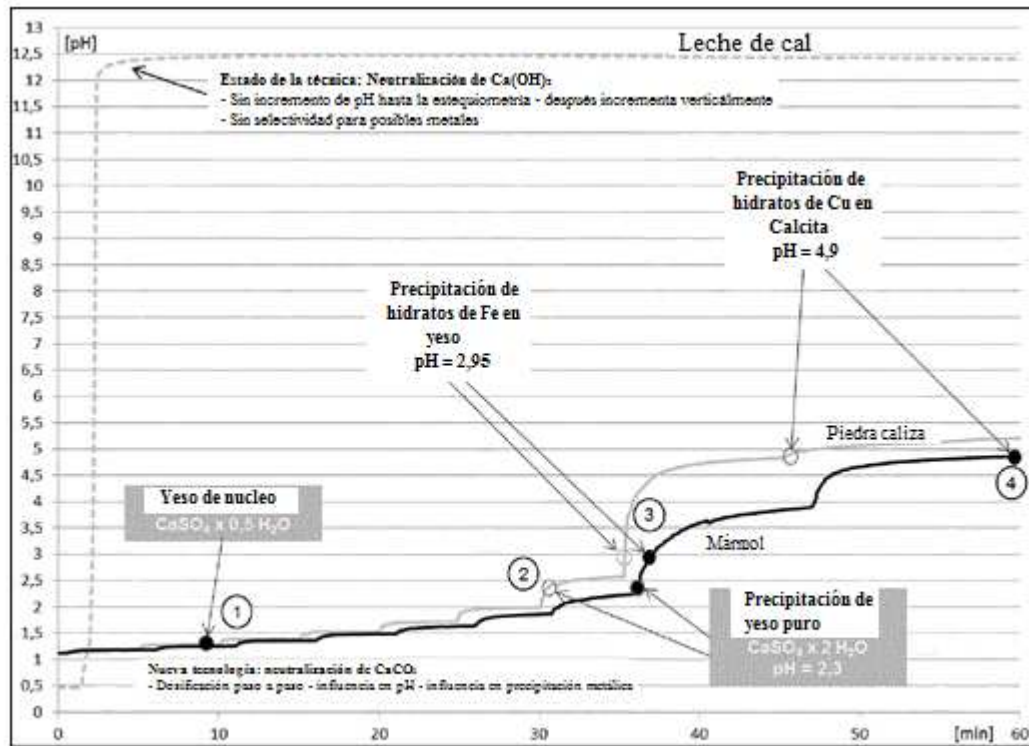


Fig. 1