

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 711 620**

51 Int. Cl.:

C02F 9/00 (2006.01)

C02F 1/52 (2006.01)

C02F 1/66 (2006.01)

C01F 7/06 (2006.01)

C02F 1/38 (2006.01)

C02F 1/24 (2006.01)

C02F 11/12 (2006.01)

C02F 11/14 (2006.01)

C02F 101/10 (2006.01)

C02F 103/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.02.2015 PCT/FI2015/050108**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.09.2015 WO15128541**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.02.2015 E 15708859 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2018 EP 3110765**

54 Título: **Método para separar sulfato de aguas residuales**

30 Prioridad:

26.02.2014 FI 20145183

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

06.05.2019

73 Titular/es:

**OUTOTEC (FINLAND) OY (100.0%)
Rauhalanpuisto 9
02230 Espoo, FI**

72 Inventor/es:

MARTIKAINEN, MIKA

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 711 620 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método para separar sulfato de aguas residuales

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un método para separar sulfato, calcio y otros metales solubles de aguas residuales que contienen sulfatos y, más particularmente, a un método para separar sulfato, calcio y otros metales solubles de aguas residuales usando aluminato de sodio.

Antecedentes de la invención

10 El producto químico aluminato de sodio es necesario en un procedimiento de precipitación denominado de etringita, que es usado para la separación de sulfato y calcio del agua, especialmente a partir de aguas residuales industriales de minería. El procedimiento de precipitación de etringita es una forma eficaz de separar sulfato de aguas residuales hasta niveles muy inferiores a los que pueden conseguir mediante procedimientos de precipitación con yeso tradicionales. Sin embargo, el aluminato de sodio puede ser costoso y no siempre está fácilmente disponible en todos los lugares en que se necesita.

15 La publicación de patente WO 98/55405 describe un procedimiento para separar sulfatos y calcio a partir de una corriente de agua que comprende las etapas de combinar la corriente de agua y una cantidad de trihidróxido de aluminio amorfo ($\text{Al}(\text{OH})_3$); permitiendo la formación de etringita como un precipitado y separar la etringita precipitada de la corriente de agua. La corriente de agua puede ser combinada también con una cantidad de hidróxido de aluminio y una cantidad de cal (CaO). El procedimiento puede incluir una etapa de supersaturación, que implica hacer pasar la corriente de agua a través de un precipitador de sólidos grandes para provocar la precipitación de sulfato de calcio sobre yeso observada en forma de dihidrato de sulfato de calcio (yeso). El procedimiento puede incluir también una etapa de tratamiento posterior de añadir dióxido de carbono a la corriente de agua para precipitar la cal disuelta en forma de carbonato de calcio y reducir el pH de la corriente de agua.

20 La publicación de patente DE 3709950 describe un método para separar iones sulfatos de aguas residuales a través de la precipitación de aluminato-sulfatos de calcio escasamente solubles con iones aluminato en presencia de iones de calcio. La fuente de iones aluminato es aluminato de sodio o un material que contenga aluminato de sodio. Además del aluminato de sodio o el material que contiene aluminato de sodio se añade también cal. Por tanto, pueden ser usadas $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y CaO . Aunque la publicación de patente DE 3709950 describe que el aluminato de sodio puede ser preparado usando $\text{Al}(\text{OH})_3$ e hidróxido de sodio, nada dice sobre cualesquiera parámetros adecuados del método y su posible efecto sobre el método de precipitación de etringita.

25 La publicación "Design Manual: Neutralization of Acid Mine Drainage", EPA-600/2-83-001 describe un procedimiento para tratar aguas residuales que tienen un elevado contenido de sulfatos a través de la precipitación de sulfoaluminatos de calcio insolubles.

Breve descripción de la invención

35 Un objeto de la presente invención, por tanto, es proporcionar un método destinado a paliar las desventajas anteriores. Los objetos de la invención se consiguen mediante un método que está caracterizado por lo establecido en la reivindicación independiente 1. Las realizaciones preferidas de la invención se describen en las reivindicaciones dependientes.

40 La invención se basa en la idea de producir aluminato de sodio in situ y utilizarlo en un procedimiento de separación de sulfato. Más específicamente, la invención se basa en la idea de producir aluminato de sodio in situ usando una combinación específica de parámetros de procedimiento y usando el aluminato de sodio así obtenido en el procedimiento de separación de sulfato con posterioridad.

45 El aluminato de sodio es un producto químico costoso y no necesariamente de fácil disponibilidad en todos los lugares en los que es necesario para el procedimiento de precipitación de etringita. Sin embargo, las materias primas para el aluminato de sodio, NaOH y $\text{Al}(\text{OH})_3$ están fácilmente disponibles y son menos costosas. La preparación de aluminato de sodio in situ a una menor presencia de carbono ya que no es necesario transferir una solución bastante diluida de aluminato de sodio.

La presente invención se refiere a un método para separar sulfato, calcio y otros metales solubles a partir de aguas residuales que contienen sulfatos. El método comprende las siguientes etapas

50 a) una etapa de preparación de aluminato de sodio in situ, en el que se ponen en contacto NaOH y $\text{Al}(\text{OH})_3$ a una temperatura de $90\text{ }^\circ\text{C}$ - $180\text{ }^\circ\text{C}$ y una relación en moles de $\text{NaOH}:\text{Al}(\text{OH})_3$ de 1,2-2,0, para preparar aluminato de sodio,

b) una etapa de precipitación de etringita, en la que el agua residual se pone en contacto con el aluminato de sodio obtenido in situ y un primer compuesto de calcio dentro de los 7 días de la preparación del aluminato de sodio obtenido in situ para producir un lodo que contiene etringita,

c) una primera etapa de separación, en la que se realiza una separación sólido-líquido para el lodo que contiene etringita, para separar sólidos del líquido, produciendo así una primera solución,

d) una etapa de neutralización, en la que la primera solución se pone en contacto con un agente de carbonatación para neutralizar la primera solución y precipitar el calcio contenido en la primera solución en forma de carbonato de calcio,

5 e) una segunda etapa de separación en la que se realiza una separación sólido-líquido para separar carbonato de calcio precipitado de la primera solución con el fin de obtener agua que tiene un contenido reducido de sulfato, calcio y otros metales solubles.

10 Una ventaja adicional del método de la invención es que cuando se usa el aluminato de sodio preparado según la presente invención, se consigue un contenido de sulfato significativamente inferior en el agua residual una cantidad más pequeña de precipitación de productos químicos. Los agentes estabilizantes que es necesario que estén presentes en los aluminatos de sodio disponibles en el comercio parece que interfieren con la reacción de precipitación de etringita, dando lugar así a una velocidad inferior de separación de sulfato. Con la presente invención y los parámetros del procedimiento usados en el método de preparación de aluminato de sodio, la reactividad del aluminato de sodio está a un excelente nivel.

15 Otra ventaja de la presente invención es que cuando se produce el aluminato de sodio en las condiciones de la presente invención, permanece una cantidad mínima de $\text{Al}(\text{OH})_3$ residual en la solución de aluminato de sodio después de reacción de preparación. Esto significa que hay una mayor concentración de aluminio soluble en el aluminato de sodio.

20 Se encontró también sorprendentemente que, con la presente invención, la cantidad de aluminio y sodio solubles en el filtrado procedente del procedimiento de etringita puede ser minimizada. Se encontró también sorprendentemente que el $\text{Al}(\text{OH})_3$ sin reaccionar en las soluciones de aluminato de sodio no tiene un efecto negativo en la etapa de precipitación de etringita ni reacciona adicionalmente con la sal de etringita, como sería de esperar por un experto en la técnica. Por tanto, se encontró un procedimiento simple, en el que no es necesaria una filtración para separar la materia sólida sin reaccionar después de la formación de aluminato de sodio y antes de su utilización en la etapa de precipitación de etringita.

Breve descripción de los dibujos

En lo que se sigue se describirá la invención más en detalle por medio de realizaciones preferidas haciendo referencia a los dibujos que se acompañan, en los cuales

la figura 1 es un ejemplo de realización de la presente invención;

30 la figura 2 es un gráfico de contornos de los sólidos residuales [g/l] después de la reacción como una función de la temperatura de reacción y de la relación en moles de $\text{NaOH}:\text{Al}(\text{OH})_3$;

la figura 3 es un diagrama que muestra la cantidad de sulfato residual después de un tiempo de reacción de 15 minutos como una función de la relación en moles de Al/SO_4 ;

35 la figura 4 es un diagrama que muestra la cantidad de sulfato residual después de un tiempo de reacción de 30 minutos como una función de la relación en moles de Al/SO_4 ;

la figura 5 es un diagrama que muestra la cantidad de sulfato residual después de un tiempo de reacción de 60 minutos como una función de la relación en moles de Al/SO_4 ;

la figura 6 es un diagrama que muestra el Al residual después de un tiempo de reacción de 30 min como una función de la relación en moles de Al/SO_4 inicial;

40 la figura 7 es un diagrama que muestra Na residual después de un tiempo de reacción de 30 min como una función de la relación en moles de Al/SO_4 inicial.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a un método para tratar aguas residuales, especialmente separando sulfato, calcio y otros metales solubles del agua residual que contiene sulfatos. El método comprende las siguientes etapas

45 a) una etapa de preparación de aluminato de sodio in situ, en la que se ponen en contacto NaOH y $\text{Al}(\text{OH})_3$ a una temperatura de $90\text{ }^\circ\text{C}$ - $180\text{ }^\circ\text{C}$ y una relación en moles de $\text{NaOH}:\text{Al}(\text{OH})_3$ de 1,2-2,0, para preparar aluminato de sodio,

b) una etapa de precipitación de etringita, en la que el agua residual se pone en contacto con el aluminato de sodio obtenido in situ y un primer compuesto de calcio, en los 7 días de la preparación del aluminato de sodio obtenido in situ, para producir un lodo que contiene etringita,

50 c) una primera etapa de separación, en la que se realiza una separación sólido-líquido para el lodo que contiene

etringita para separar sólidos del líquido produciendo así una primera solución,

d) una etapa de neutralización, en la que la primera solución se pone en contacto con un agente de carbonatación para neutralizar la primera solución y precipitar el calcio contenido en la primera solución en forma de carbonato de calcio,

5 e) una segunda etapa de separación en la que se realiza una separación sólido-líquido para separar el carbonato de calcio precipitado de la primera solución con el fin de obtener agua que tiene un contenido reducido de sulfato, calcio y otros metales solubles.

10 El presente método está basado en la idea de preparar aluminato de sodio in situ y usarlo en un método de precipitación de etringita. Los parámetros del procedimiento usados en la etapa de preparación de aluminato de sodio tienen un efecto ventajoso sobre las propiedades del aluminato de sodio preparado y, por lo tanto, también sobre el resultado del procedimiento de precipitación de etringita.

El agua residual es cualquier agua a partir de la cual se desee separar sulfato, normalmente sulfato, calcio y otros metales solubles. Normalmente el agua residual es un agua que contiene sulfato. Más normalmente el agua residual es agua de tratamiento, efluente o agua que contiene sulfato, como agua de minería, agua reciclada de un concentrador o agua de deshecho de un concentrador.

15 El método de la presente invención es especialmente adecuado para tratar las aguas residuales de concentradores, en las que el sulfato es un problema en las corrientes de reciclado o deshecho. El problema específico en las aguas de las instalaciones de los concentradores es el contenido simultáneo elevado de sulfato y calcio, que hace factible la configuración de la presente invención.

20 En la etapa de preparación de aluminato de sodio, se ponen en contacto NaOH y $\text{Al}(\text{OH})_3$ a una temperatura de al menos 90 °C y la relación en moles de NaOH: $\text{Al}(\text{OH})_3$ al menos a 1,2, para preparar aluminato de sodio. El NaOH es usado normalmente en forma líquida y el $\text{Al}(\text{OH})_3$ está normalmente en la forma de un polvo. Estos dos reactivos se ponen normalmente en un reactor, normalmente en un reactor que puede ser calentado y que comprende medios para mezclar, como un mezclador mecánico.

25 La temperatura de la reacción se mantiene al menos a 90 °C, más normalmente al menos a 95 °C. La relación en moles de NaOH: $\text{Al}(\text{OH})_3$ se mantiene en un valor de al menos 1,2, más normalmente al menos 1,25. El límite superior de la relación en moles es normalmente como máximo de 2,0, más normalmente como máximo de 1,5. Normalmente la temperatura de la reacción está en el intervalo de 90 °C-180 °C, más normalmente en el intervalo de 90-105 °C, incluso más normalmente 95-105 °C.

30 La relación en moles de NaOH: $\text{Al}(\text{OH})_3$ está normalmente en el intervalo de 1,2-2,0, más normalmente en el intervalo de 1,2-1,5, incluso más normalmente de 1,2-1,40, todavía más normalmente 1,25-1,4. Se encontró sorprendentemente que si la temperatura de la reacción se mantiene en al menos 90 °C, más normalmente al menos 95 °C y la relación en moles de NaOH: $\text{Al}(\text{OH})_3$ se mantiene en un valor de al menos 1,2, más normalmente al menos 1,25, la cantidad de sólidos residuales que permanece después de la reacción disminuye significativamente. Sin embargo, se encontró también que el contenido de sodio del agua tratada obtenida después de la precipitación de etringita se eleva hasta niveles indeseablemente elevados si la relación en moles de usada es de más de 2,0, normalmente más de 1,5. Se encontró también sorprendentemente que cuando se preparó aluminato de sodio en las condiciones en que la temperatura de la reacción se mantiene en al menos 90 °C, más normalmente al menos 95 °C y la relación en moles de NaOH: $\text{Al}(\text{OH})_3$ se mantiene en un valor de al menos 1,2, más normalmente al menos en 1,25, la cantidad de sulfato en el agua tratada era significativamente inferior en comparación con cuando sea aluminato de sodio disponible en el comercio.

35 Según la invención, la temperatura en la etapa de preparación de aluminato de sodio se mantiene en al menos 90 °C y el relación en moles de NaOH: $\text{Al}(\text{OH})_3$ se mantiene en un valor de al menos 1,2, normalmente la temperatura se mantiene en al menos 95 °C y la relación en moles de NaOH: $\text{Al}(\text{OH})_3$ se mantiene en un valor de al menos 1,25.

45 Según una realización de la invención, la temperatura en la etapa de preparación de aluminato de sodio se mantiene en el intervalo de 90-180 °C y la relación en moles de NaOH: $\text{Al}(\text{OH})_3$ está en el intervalo de 1,2-2,0, normalmente en el intervalo de 1,2-1,5, más normalmente la temperatura está en el intervalo de 90-105 °C y la relación en moles de NaOH: $\text{Al}(\text{OH})_3$ está en el intervalo de 1,2-1,4, todavía más normalmente la temperatura está en el intervalo de 95-105 °C y la relación en moles de NaOH: $\text{Al}(\text{OH})_3$ está en el intervalo de 1,25-1,40.

50 Normalmente se proporciona calor en la etapa de preparación de aluminato de sodio de cualquier manera conocida en la técnica.

55 Cuando el aluminato de sodio se prepara según la presente invención, la cantidad de $\text{Al}(\text{OH})_3$ sin reaccionar es normalmente menor que 10% en la solución de aluminato de sodio. Más normalmente, cuando la temperatura la reacción del aluminato de sodio es de al menos 95 °C y la relación en moles de NaOH: $\text{Al}(\text{OH})_3$ es de al menos 1,25 la cantidad de $\text{Al}(\text{OH})_3$ sin reaccionar es normalmente un valor bajo de 3,5%. Incluso aunque el aluminato de sodio contenga algo de $\text{Al}(\text{OH})_3$ sin reaccionar, se encontró sorprendentemente que esto no afecta a la reacción de precipitación de etringita en la etapa posterior. Por tanto, no es necesaria una etapa de filtración separada antes de

que la solución de aluminato de sodio pueda ser alimentada a la etapa de precipitación de etringita.

El tiempo de retención de la etapa de preparación de aluminato de sodio es normalmente de 15 minutos a 120 minutos, normalmente 30 a 90 minutos.

5 Una ventaja adicional conseguida mediante el método de la presente invención. Es que en la preparación de aluminato de sodio la cantidad de sodio usada puede ser fácilmente controlada, por tanto, el aluminato de sodio puede ser preparado usando la cantidad más baja posible de sodio necesaria en la reacción.

10 Después de la preparación del aluminato de sodio puede ser usado directamente en la etapa de precipitación de etringita o, opcionalmente puede ser almacenado de cualquier forma adecuada durante hasta 7 días. Normalmente el aluminato de sodio es almacenado menos de 24 horas antes de ser usado en la etapa de precipitación de etringita. Si el aluminato de sodio preparado se usa en la etapa de precipitación de etringita dentro de los 7 días desde de su preparación, la reactividad del aluminato de sodio está todavía a un nivel adecuado. Después de esto, el hidróxido de aluminio comienza a separarse por precipitación a partir de la solución de aluminato de sodio, disminuyendo así los resultados de la reacción de precipitación de etringita en la etapa de precipitación de etringita.

15 Después de la preparación del aluminato de sodio, y del almacenamiento opcional, la solución de aluminato de sodio se diluye hasta una concentración adecuada. La dilución se realiza normalmente añadiendo agua a la solución de aluminato de sodio. Normalmente, la solución de aluminato de sodio usada en la etapa de precipitación de etringita comprende 10 a 12,5% en peso de aluminio, más normalmente 10,5 a 12,0 % en peso.

20 En la etapa de precipitación de etringita, el sulfato residual contenido en el lodo es precipitado con aluminato de sodio, como se presentó anteriormente, hasta un nivel deseado. Los niveles más bajos que se pueden conseguir son de 10 mg/l de sulfato. Será posible también precipitar otros sulfatos, como sulfatos de sodio y potasio a partir del agua en la etapa de precipitación de etringita. El sulfato es precipitado como etringita añadiendo el aluminato de sodio obtenido y compuesto de calcio, normalmente a un pH de 10,5 a 12,5.

La etringita es precipitada según la siguiente ecuación:



25 Según una realización de la invención, el tiempo de retención en la etapa de precipitación de etringita es normalmente de 10 a 60 minutos, más normalmente De 15 a 30 minutos.

Según una realización de la invención en la etapa de precipitación de etringita, la relación en moles de $\text{Al}^{3+}/\text{SO}_4^{2-}$ normalmente es de aproximadamente 2:3 a 1:1.

30 Según una realización de la invención, la separación sólido-líquido se realiza mediante sedimentación, filtración, clarificación, decantación o usando un hidrociclón y/o usando una flotación de aire disuelto. El clarificador puede ser, por ejemplo, un clarificador redondo convencional con una alimentación optimizada bien diseñada o un tipo de clarificador de laminillas. El filtro se selecciona normalmente en la gama de filtros de prensa (filtros de prensa verticales u horizontales), pero también los filtros de cinta pueden ser considerados.

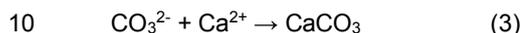
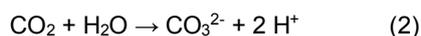
35 La composición de los sólidos depende de la composición del agua de alimentación. Según una realización de la invención, los sólidos separados en la primera etapa de separación comprenden etringita, opcionalmente yeso y opcionalmente carbonato de calcio, hidróxidos metálicos y otros componentes inertes presentes en los materiales de alimentación para el método. La presencia de yeso en los sólidos separados en la primera etapa de separación depende de si ha estado presente una etapa adicional de separación de yeso. Los sólidos formados en la etapa de precipitación de yeso comprenden normalmente metales en forma de hidróxidos, como metales pesados en forma de hidróxidos y yeso. Por ejemplo, el cobre y otros metales solubles presentes en la alimentación precipitan normalmente como los hidróxidos correspondientes ya en la etapa de precipitación yeso. Los sólidos separados en la primera etapa de separación pueden ser arrojados en vertedero. Los sólidos de yeso y etringita son ventajosamente apilados en una única zona de apilamiento ya que el yeso actúa como un compuesto estabilizador para etringita.

45 Según una realización de la invención, una parte o la totalidad de los sólidos separados en la primera etapa de separación son reciclados a una etapa de precipitación de yeso opcional y/o la etapa de precipitación de etringita. El reciclado del flujo inferior, es decir, los sólidos de la primera etapa de separación, es el denominado reciclado de semillas. Haciendo esto, el tamaño de partículas del precipitado se hace mayor y esto proporciona un lodo que es más fácil de sedimentar, dicho de otro modo, un lodo a partir del cual es más fácil separar los sólidos.

50 En la etapa de neutralización, la primera solución se pone en contacto con un agente de carbonatación para neutralizar la primera solución y precipitar el calcio contenido en la primera solución en forma de carbonato de calcio. Normalmente el agente de carbonatación es cualquier agente de carbonatación adecuado, como CO_2 , carbonato de sodio o bicarbonato de sodio. Más normalmente el agente de carbonatación es CO_2 . La etapa de neutralización se realiza normalmente disminuyendo el pH y precipitando calcio en forma de carbonato de calcio (CaCO_3) añadiendo CO_2 a la primera solución. Si es necesario disminuir adicionalmente la concentración de calcio (dureza de Ca) se puede añadir hidróxido de sodio (NaOH) u otra corriente alcalina a la etapa del procedimiento, permitiendo así una

separación adicional de Ca en forma de CaCO_3 añadiendo alcalinidad y evitando que el pH disminuya hasta la zona desfavorable para la precipitación de CaCO_3 , por debajo de pH 8 a 9. El tiempo de retención en la etapa de neutralización es normalmente de 5 a 15 minutos.

5 Según una realización de la invención, en la etapa de neutralización la primera solución se pone en contacto con un álcali, como hidróxido de sodio, para aumentar la precipitación de calcio en forma de carbonato de calcio. El dióxido de carbono es usado para neutralizar la solución y para suprimir la dureza de calcio de la solución. Las reacciones de neutralización y la precipitación de calcio para la neutralización con CO_2 se pueden resumir por medio de las siguientes ecuaciones:



15 La etringita y el yeso opcional se separaron antes de la etapa de neutralización, ya que la disminución del pH aumenta la solubilidad de la etringita precipitada. Es posible reciclar los sólidos de carbonato de calcio al comienzo del procedimiento para ser usados como agente neutralización para las aguas residuales ácidas que van a ser tratadas. El carbonato de calcio puede ser usado también para producir una capacidad tamponante alcalina para de los residuos de yeso y etringita.

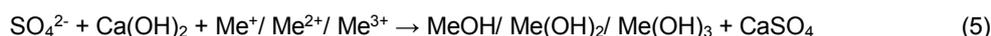
La segunda etapa de separación se puede realizar mediante una separación sólido-líquido ración, por ejemplo, como se estableció con anterioridad.

20 El contenido de calcio del agua residual se reduce hasta el nivel deseado. Ejemplos de contenido de calcio en el agua residual pueden ser por debajo de 10 mg/l.

Antes de la etapa de preparación de aluminato de sodio y/o la etapa de precipitación de etringita, el método puede comprender también una etapa opcional de precipitación de yeso, en la que el agua residual se pone en contacto con un compuesto de calcio para producir un lodo que contiene yeso. Opcionalmente el yeso formado puede ser separado del lodo antes de ser alimentado a la etapa de precipitación de etringita.

25 Según una realización de la invención, el compuesto de calcio usado en la etapa de precipitación de yeso y/o en la etapa de precipitación de etringita se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en hidróxido de calcio, óxido de calcio, carbonato de calcio y cualesquiera mezclas de los mismos.

30 Normalmente, el compuesto de calcio en la etapa de precipitación de yeso es hidróxido de calcio, que permite la separación de sulfatos solubles dependiendo de las solubilidades dependientes del pH de los contraiones, especialmente K, Na y Ca, de las especies de sulfatos solubles. El sulfato y las impurezas metálicas de la solución normalmente precipitarán según la siguiente ecuación:



en la que Me es un metal.

35 Según una realización de la invención, la etapa de precipitación de etringita se puede realizar en el lodo que contiene yeso, es decir, sin una etapa opcional de separación de yeso. La etringita tiene una tendencia a disolverse a un pH por debajo de 10. Según una realización de la invención, el contenido de yeso en el lodo puede estabilizar los sólidos y evitar la lixiviación de la etringita durante el deshecho en vertederos, razón por la cual a veces es factible llevar a cabo la precipitación de etringita en el lodo que contiene yeso. Una ventaja de esto es que el precipitado que sedimenta se consigue más fácilmente y, además, forma un precipitado más compacto y de baja humedad durante la filtración.

40 El método de la presente invención se puede llevar a cabo en un aparato para separar sulfato, más normalmente para separar sulfato, calcio y/u otros metales solubles del agua residual, aparato que comprende:

a) una unidad de preparación de aluminato de sodio, que está adaptada para preparar aluminato de sodio poniendo en contacto NaOH y $\text{Al}(\text{OH})_3$ a una temperatura de 90-180 °C y una relación en moles de $\text{NaOH}:\text{Al}(\text{OH})_3$ de 1,2-2,0,

45 b) una unidad de precipitación de etringita, que está adaptada para producir un lodo que contienen etringita poniendo en contacto el agua residual con el aluminato de sodio obtenido y un primer compuesto de calcio,

c) una primera unidad de separación, que está adaptada para producir una primera solución realizando una separación sólido-líquido del lodo que contiene etringita separando sólidos del líquido,

50 d) una unidad de neutralización, que está adaptada para neutralizar la primera solución poniendo en contacto la primera solución con un agente de carbonatación y precipitando así el calcio contenido en la primera solución en forma de carbonato de calcio, y

e) una segunda unidad de separación, que está adaptada para realizar una separación sólido-líquido separando el carbonato de calcio precipitado de la primera solución y obteniéndose así agua que tiene un contenido reducido de sulfato, calcio y/u otros metales solubles.

El aparato comprende medios para realizar las etapas del método anteriormente presentado.

- 5 El aparato comprende un depósito de almacenamiento para almacenar el aluminato de sodio antes de que sea usado en la unidad de precipitación de etringita.

El aparato comprende una unidad de precipitación de yeso a') antes de la unidad de precipitación de etringita b), en que la unidad de precipitación de yeso está adaptada para poner en contacto el agua residual con un segundo compuesto de calcio para precipitar yeso.

- 10 El aparato comprende adicionalmente, una unidad de separación de yeso a'') entre la unidad de precipitación de yeso a') y la unidad de precipitación de etringita b). La unidad de separación de yeso está adaptada para realizar una separación sólido-líquido para separar el yeso precipitado a partir del lodo. Normalmente, la unidad de separación de yeso es un clarificador. Normalmente se usan floculantes para ayudar a la sedimentación de los precipitados en el clarificador.

- 15 Normalmente, la unidad de precipitación de yeso comprende un depósito de reactor agitado y las entradas y salidas necesarias para proporcionar y recuperar las corrientes del procedimiento.

Normalmente, la unidad de precipitación de etringita comprende también un depósito de reactor agitado y las entradas y salidas necesarias para proporcionar y recuperar las corrientes del procedimiento.

- 20 Las primera y segunda unidades de separación comprenden normalmente cualquier instalación adecuada para separar sólidos del líquido, como un dispositivo de sedimentación, un filtro, un clarificador, un clarificador de laminillas, un hidrociclón, un decantador o DAF (flotación de aire disuelto). Se pueden usar Una o más de estas instalaciones en cualquier combinación si es necesario. Normalmente, las unidades de separación comprenden un clarificador, como un clarificador redondo convencional con un diseño de bien optimizado de la alimentación seguido de una unidad de filtración para deshidratar adicionalmente el flujo inferior del clarificador producido.

- 25 La unidad de neutralización comprende normalmente una vasija de carbonatación o un reactor de depósito agitado.

Lista de números de referencia

- | | | |
|----|-----|--|
| | 2 | agua del procedimiento |
| | 4 | segundo compuesto de calcio |
| | 6 | etapa de precipitación de yeso |
| 30 | 9 | primer compuesto de calcio |
| | 10 | etapa de precipitación etringita |
| | 12 | primera etapa de separación sólido-líquido |
| | 14 | floculante |
| | 13 | flujo inferior |
| 35 | 16 | filtro |
| | 18 | agua de filtración |
| | 20 | producto sólido |
| | 22 | reciclado sólido |
| | 24 | agente de carbonatación |
| 40 | 26 | etapa de neutralización |
| | 28 | segunda separación sólido-líquido |
| | 30 | reciclado sólido |
| | 32 | agua tratada |
| | 100 | etapa de preparación de aluminato de sodio |

- 101 hidróxido de sodio (NaOH)
 102 hidróxido de aluminio (Al(OH)₃)
 103 calor

5 Haciendo referencia a la figura 1, en el agua del método que va a ser tratada, es decir, el agua 2 del procedimiento, puede ser opcionalmente alimentada a una etapa 6 de precipitación de yeso (mostrada con una línea discontinua), que normalmente es un reactor de yeso. Si está presente la etapa 6 de precipitación de yeso, es alimentado también un segundo compuesto de calcio 4, normalmente cal lechosa (hidróxido de calcio) al reactor de yeso, precipitando así yeso. Se forma un lodo que contiene yeso y el lodo puede ser alimentado a una etapa 10 de precipitación de etringita, que normalmente es un reactor de etringita. El yeso formado puede ser también separado del lodo antes de
 10 alimentar el agua a la etapa de precipitación de etringita. La etapa opcional de separación de yeso no se muestra en la figura. Si la etapa de precipitación de yeso no está presente, el agua 2 del procedimiento, es decir, el agua residual que va a ser tratada, es alimentada directamente a la etapa 10 de precipitación de etringita.

15 Se alimentaron hidróxido de sodio (NaOH) 101 e hidróxido de aluminio (Al(OH)₃) 102 a la etapa 100 de preparación de aluminato de sodio, en la que se ponen en contacto, normalmente en un reactor calefactable que comprende medios para mezclar. Se proporciona también calor 103 a la etapa 100 de precipitación de aluminato de sodio. La temperatura del reactor se mantiene en al menos 90 °C y la relación en moles de NaOH:Al(OH)₃ es de al menos 1,2. Se forma aluminato de sodio y es alimentado directamente a la etapa de precipitación de etringita o se almacena, posiblemente en un depósito de almacenamiento provisional (no mostrado en la figura) durante hasta 7 días.

20 El aluminato de sodio formado y el primer compuesto 9 de calcio, normalmente hidróxido de calcio, son alimentados a la etapa 10 de precipitación de etringita produciendo así un segundo lodo que contiene etringita y, opcionalmente, yeso si ha estado presente la etapa de precipitación del yeso y el yeso precipitado tiene no ha sido separado. El segundo lodo es sometido a una primera etapa 12 de separación sólido-líquido, que se realiza normalmente por medio de un clarificador. Puede ser alimentado también un floculante 14 al clarificador. A partir de la primera etapa
 25 12 de separación sólido-líquido, el flujo inferior 13 es alimentado a un filtro 16 y/o nuevamente a la etapa 10 de precipitación de etringita y/o a la etapa 6 opcional de precipitación de yeso en forma de semillas en un reciclado sólido 22. En la etapa 16 de filtración, el flujo inferior es filtrado, produciendo así un producto sólido 20 que contiene yeso, etringita y metales solubles en forma precipitada y agua 18 de filtración. El agua 18 de filtración es nuevamente trasladada a la primera etapa 12. de separación sólido-líquido. El flujo inferior de la primera etapa 12 de separación sólido-líquido es trasladado a una etapa 26 de neutralización, que se realiza normalmente en un reactor de neutralización. Un agente de carbonatación, normalmente dióxido de carbono 24, es alimentado a la etapa 26 de neutralización, neutralizando así la solución y precipitando el calcio contenido en la solución en forma de carbonato de calcio. Se puede lograr una separación adicional de calcio añadiendo opcionalmente un álcali a la etapa de neutralización, normalmente el álcali es hidróxido de sodio. La solución de la etapa de neutralización es trasladada a una segunda etapa 28 de separación sólido-líquido en la que el carbonato de calcio precipitado es separado del
 30 agua, produciendo así agua tratada 32. Los sólidos obtenidos en la segunda etapa de separación sólido-líquido pueden ser opcionalmente trasladados a una etapa 6 de precipitación de yeso y usados en forma de un sólido reciclado 30 y/o a la etapa 10 de precipitación de etringita.

Ejemplos

Experimentos para la preparación de aluminato de sodio

40 Se hizo un conjunto de experimentos con el fin de investigar la preparación de aluminato de sodio. Se hicieron variar dos variables principales, la relación en moles de NaOH:Al(OH)₃ (de 1 a 1,5, en que > 1 indica relaciones sobreestequiométricas) y la temperatura de reacción (desde 70 a 120 °C). Debido al punto de ebullición elevado de la solución de hidróxido de sodio, fue posible hacer experimentos a presión atmosférica

Tabla 1. Ajuste experimental

	Relación en moles de Na/Al	Al(OH) ₃ [g]	Temperatura de la reacción [°C]	Agua de dilución [g]
Ej. 1	1,500	495	120	180
Ej. 2	1,500	495	70	180
Ej. 3	1,250	592	120	364
Ej. 4	1,250	592	95	364
Ej. 5	1,250	592	70	364
Ej. 6	1,000	740	120	646

ES 2 711 620 T3

Ej. 7	1,000	740	70	646
Ej. 8	1,375	540	107	265

Experimentos

Se calentó en primer lugar hidróxido de sodio (solución al 50%, calidad técnica) hasta 50 °C. se añadió $\text{Al}(\text{OH})_3$.

5 Después de dosificar el polvo de $\text{Al}(\text{OH})_3$, la mezcla se calentó hasta la temperatura de reacción indicada en la tabla 1. Se ensayaron temperaturas de 70 °C, 95 °C, 107 °C o 120 °C. La mezcla se mantuvo a la temperatura de reacción durante 60 minutos.

La mezcla se enfrió en primer lugar hasta 90 °C (en el caso de que la temperatura de reacción fuera mayor que 90 °C) y después de eso se añadió el agua de dilución con el fin de fijar la concentración total de aluminio a 11,9% en peso de Al en todos los experimentos a partir de los ej. 1-ej. 8.

10 Resultados

Después de que la solución de aluminato de sodio se enfrió, se analizó la cantidad de sólido residual mediante análisis de difracción de rayos X (XDR) del sólido residual.

15 Se encontró que si la relación en moles de $\text{NaOH}:\text{Al}(\text{OH})_3$ era menor que 1,25, la cantidad de sólidos residuales sin reaccionar aumenta significativamente; relación en moles de 1,25 produjo sólidos residuales a 3,2 g/l en comparación con la relación en moles de 1,00 que produjo sólidos residuales a 203,9 g/l, cuando la temperatura de la reacción era de 120 °C. Los resultados se muestran en la figura 2, que es un gráfico de contornos de los sólidos residuales [g/l] después de la reacción como una función de la temperatura de la reacción y relación en moles de $\text{NaOH}:\text{Al}(\text{OH})_3$.

20 Los sólidos residuales de experimentos diferentes se analizaron mediante XRD. En todos los casos, los sólidos residuales eran 100% de $\text{Al}(\text{OH})_3$, por lo que no se desarrollaron productos de reacción insolubles durante la producción de aluminato de sodio, y los sólidos residuales fueron realmente $\text{Al}(\text{OH})_3$ sin reaccionar.

Tabla 3. Sólidos de ensayos de separación de sulfato y resultado de análisis de XRD

	Relación en moles de Na/Al	Temperatura de reacción [°C]	Sólidos residuales [g/l]	Análisis de RDX del sólido residual
Ej. 1	1,500	120	5,5	$\text{Al}(\text{OH})_3$
Ej. 2	1,500	70	36,7	$\text{Al}(\text{OH})_3$
Ej. 3	1,250	120	3,2	$\text{Al}(\text{OH})_3$
Ej. 4	1,250	95	2,2	$\text{Al}(\text{OH})_3$
Ej. 5	1,250	70	91,2	$\text{Al}(\text{OH})_3$
Ej. 6	1,000	120	203,9	$\text{Al}(\text{OH})_3$
Ej. 7	1,000	70	260,4	$\text{Al}(\text{OH})_3$
Ej. 8	1,375	107	4,2	$\text{Al}(\text{OH})_3$

25 Se encontró que las condiciones de reacción más adecuadas eran $T > 90$ °C, preferentemente $T > 95$ °C y relación en moles $\text{NaOH}:\text{Al}(\text{OH})_3 > 1,2$, preferentemente $> 1,25$.

La estabilidad de las muestras de aluminato de sodio se siguió durante 7 días. Se encontró que el aluminato de sodio que es apropiadamente producido puede ser almacenado durante hasta 7 si es necesario.

Ensayo de aluminatos de sodio desarrollados en la precipitación de etringita

30 Se produjo agua residual de sulfato sintética neutralizando una solución de H_2SO_4 (6,17 ml de H_2SO_4 al 98% en 7 l de agua) con 60 ml de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -suspensión (300 g/l). Después de la neutralización, se analizó la concentración de SO_4 de la solución (filtrada con filtro de 0,45 μm). La concentración de sulfato del agua residual era de 1550 mg/l.

La precipitación de etringita se hizo añadiendo 9,25 ml de solución sin filtrar de aluminato de sodio al agua residual

de sulfato. La dosificación de aluminato de sodio se calculó de forma que el nivel de sulfato residual fuera de 250 mg/l. El tiempo de reacción fue de 30 min. Después de la reacción se tomó una muestra y se analizó el sulfato residual. Los resultados se muestran en la tabla 4. Se puede observar que cuando el aluminato de sodio se produce en las condiciones en que permanece tan poco $\text{Al}(\text{OH})_3$ residual como sea posible en la solución de aluminato de sodio (es decir, una concentración superior de Al soluble en el aluminato de sodio) después de la reacción, se obtiene también un mejor rendimiento en la precipitación de etringita. Se puede observar también que el $\text{Al}(\text{OH})_3$ sin reaccionar en la solución de aluminato de sodio no reacciona en la precipitación de etringita como sería de esperar. Por otra parte, cualesquiera residuos menores que permanezcan de $\text{Al}(\text{OH})_3$ no interfieren con la precipitación de etringita, lo que significa que no es necesaria una filtración.

5

10

Tabla 4. Sólidos de ensayos de separación de sulfatos y resultado de análisis de XRD

	Relación de moles de Na/Al	Temperatura de reacción [°C]	SO ₄ residual buscado (la dosificación de aluminato de sodio necesaria se calculó basada en esto) [mg/l]	SO ₄ residual medido después de la reacción de etringita [mg/l]
Ej. 1	1,500	120	250	248
Ej. 2	1,500	70	250	233
Ej. 3	1,250	120	250	246
Ej. 4	1,250	95	250	183
Ej. 5	1,250	70	250	416
Ej. 6	1,000	120	250	716
Ej. 7	1,000	70	250	850
Ej. 8	1,375	107	250	219

Ejemplo: Separación de sulfato a partir de agua residual industrial real

Los análisis del agua residual original se muestran en la tabla 5 siguiente. La muestra se toma después del primer procedimiento de neutralización, es decir, la precipitación con yeso.

15

Tabla 5. Análisis de las muestras de aguas residuales.

	ICP Na [mg/l]	ICP Mg [mg/l]	ICP Al [mg/l]	ICP Ca [mg/l]	IC SO ₄ [mg/l]
Muestra	24	3130	< 0,1	467	13470

Antes del procedimiento de precipitación de etringita, parte del sulfato precipitó en primer lugar en forma de yeso con el CaO-suspensión.

La precipitación de yeso se hizo con el CaO. Después del ajuste de la precipitación yeso, la tanga se filtró y el filtrado seguidamente se llevó a la precipitación de etringita.

20

En la tabla 6 siguiente se muestra los análisis del agua residual inicial y el filtrado que va a la precipitación de etringita.

Tabla 6. Análisis del agua residual inicial y análisis del filtrado después de la precipitación de yeso

	ICP Na [mg/l]	ICP Mg [mg/l]	ICP Al [mg/l]	ICP Ca [mg/l]	IC SO ₄ [mg/l]
pH 7,5	23	3160	<0,1	483	13470
pH 10,5	25	28	<0,1	627	1727

Precipitación de etringita

Se hicieron experimentos de precipitación de etringita con tres Productos químicos de Al diferentes: Al(OH)₃-suspensión (200 g/l), aluminato de sodio de Outotec y con aluminato de sodio comercial. Se usaron tres dosificaciones diferentes para cada producto químico de Al.

5 En primer lugar se midieron 3 l del agua residual de la precipitación de yeso y se añadió el CaO necesario para la precipitación de etringita (27 ml de 200 g CaO/l de suspensión). El CaO-suspensión y el agua residual se mezclaron durante 30 minutos antes de la dosificación del producto químico de aluminio. Se dosificó el producto químico de aluminio y después de eso se continuó la mezcla durante 30 minutos.

10 Los resultados de los experimentos de precipitación de etringita se muestran en las figuras 3-5. La diana para el sulfato residual después de la precipitación de etringita es de 250 mg de SO₄/l. Se puede observar que en un tiempo de reacción 15 minutos, 30 minutos o 60 minutos el Al(OH)₃ no había separado cualquiera de los sulfatos. Con Al(OH)₃ habría sido necesario un tiempo de reacción mucho más prolongado.

15 Los experimentos hechos con dos aluminatos de sodio diferentes muestran que la precipitación de etringita con aluminato de sodio es muy rápida. La reacción de precipitación está terminada en 15-30 minutos. Un descubrimiento interesante es que el consumo de aluminato de sodio in situ de Outotec es más pequeño que con aluminato de sodio comercial. Los productos de aluminato de sodio comerciales son estabilizados con, por ejemplo, ácidos orgánicos (ácido tartárico, ácido glucónico, etc.) para proporcionarles una vida en almacenamiento más prolongada. Si no se usan agentes estabilizantes, el Al(OH)₃ se separa por precipitación de la solución de aluminato de sodio. Está claro que estos agentes estabilizantes interfieren con la precipitación de etringita y, por lo tanto, es necesaria una dosificación superior con el fin de obtener el mismo efecto que con el aluminato de sodio in situ de Outotec no estabilizado. A partir de los resultados, se puede observar que con el aluminato de Na in situ de Outotec, la relación en moles de Al/SO₄ necesaria (es decir, la relación en moles de dosificación de Al respecto a SO₄ en el agua residual) sería de 0,60 y con aluminato de Na comercial la relación necesaria sería de 0,66. Este descubrimiento proporciona un beneficio adicional a la producción de aluminato de sodio in situ de Outotec.

25 El Al y el Na residuales después de la precipitación de etringita se muestran en la figura 6 y 7. Se puede ver que cuando se usa aluminato de sodio in situ de Outotec, el Al y el Na residuales (ambos relacionados con el uso de aluminato de sodio) son más pequeños que en el caso del aluminato de sodio comercial. Esto se debe al hecho de que es necesario usar menos producto de Outotec para el mismo nivel de separación de SO₄ y, como el producto de Outotec no contiene agentes estabilizantes, se puede utilizar completamente el aluminio. En el caso de aluminato de sodio comercial, los agentes estabilizantes evitan que parte del aluminio precipite como etringita y, por lo tanto, parte del aluminio permanece como Al soluble en la solución.

35 Los análisis del agua residual en diferentes etapas del tratamiento se muestran en la tabla 7. Se puede observar que la relación en moles de Al/SO₄ de 0,609 es más que suficiente para conseguir el nivel diana de SO₄ residual cuando se usa aluminato de sodio in situ de Outotec. Con aluminato de sodio comercial, la relación es necesario que sea de aproximadamente 0,66 para alcanzar el nivel de SO₄ residual diana.

Tabla 7. Análisis del agua residual inicial (pH 7,5) después de la precipitación de yeso (pH 10,5) y después de la precipitación de etringita

	ICP Na [mg/l]	ICP Mg [mg/l]	ICP Al [mg/l]	ICP S [mg/l]	ICP Ca [mg/l]	ICP Mn [mg/l]	ICP Fe [mg/l]	ICP Zn [mg/l]	ICP Cd [mg/l]	ICP Pb [mg/l]	IC SO ₄ [mg/l]
pH 7,5	23	3160	<0,1	4490	483	9,67	<0,1	<0,1	0,19	<0,1	13470
pH 10,5	25	28	<0,1	585	627	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	1727
relación en moles de Al/SO ₄ de aluminato de Na de Outotec = 0,609	316	<0,1	<0,1	63	463	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	176
relación en moles de Al/SO ₄ de aluminato de Na comercial = 0,641	358	<0,1	0,28	111	393	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	308

40 El trabajo de ensayo presentado mostró que el Al(OH)₃ comercial no es suficientemente reactivo con el agua residual que contiene sulfato y el tiempo de reacción de 60 minutos no es suficiente para conseguir cualquier efecto a partir de Al(OH)₃.

5 Cuando se compararon el aluminato de sodio in situ de Outotec y el aluminato de sodio comercial, se llegó a la conclusión de que el aluminato de sodio in situ de Outotec es más reactivo en la precipitación de etringita. Lo más probablemente, los agentes estabilizantes utilizados en los productos de aluminato de sodio comerciales interfieren con la precipitación de la sal de etringita. Con el aluminato de sodio de Outotec, la relación en moles de Al/SO_4 inicial necesaria para un nivel de sulfato residual diana de 250 mg/l fue de 0,6. Con aluminato de Na comercial, la relación en moles para alcanzar el mismo nivel de sulfato residual fue de aproximadamente 0,66.

10 Se apreció también que con el aluminato de sodio comercial permanece algo de aluminio soluble en el agua tratada después de la precipitación de etringita. Con el aluminato de sodio de Outotec, el aluminio soluble residual estuvo por debajo del límite de detección ICP ($<0,1$ mg/l). Se pudo observar lo mismo en el contenido de sodio residual; con aluminato de sodio de Outotec, el sodio residual fue más pequeño que cuando se usó aluminato de sodio comercial.

Será obvio para un experto en la técnica que, a medida que avanza la tecnología, el concepto inventivo puede ser puesto en práctica de diversas formas. La invención y sus realizaciones no están limitadas a los ejemplos anteriormente descritos, sino que pueden variar dentro del alcance de las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un método para separar sulfato, calcio y otros metales solubles a partir de agua residual que contiene sulfato, que comprende
- 5 a) una etapa de preparación de aluminato de sodio in situ, en el que se ponen en contacto NaOH y $\text{Al}(\text{OH})_3$ a una temperatura de 90 °C-180 °C y una relación en moles de $\text{NaOH}:\text{Al}(\text{OH})_3$ de 1,2-2,0, para preparar aluminato de sodio,
- b) una etapa de precipitación de etringita, en la que el agua residual se pone en contacto con el aluminato de sodio obtenido in situ y un primer compuesto de calcio, dentro de los 7 días de la preparación del aluminato de sodio obtenido in situ, para producir un lodo que contiene etringita,
- 10 c) una primera etapa de separación, en la que se realiza una separación sólido-líquido para el lodo que contiene etringita, para separar sólidos del líquido, produciendo así una primera solución,
- d) una etapa de neutralización, en la que la primera solución se pone en contacto con un agente de carbonatación para neutralizar la primera solución y precipitar el calcio contenido en la primera solución en forma de carbonato de calcio, y
- 15 e) una segunda etapa de separación en la que se realiza una separación sólido-líquido para separar carbonato de calcio precipitado de la primera solución con el fin de obtener agua que tiene un contenido reducido de sulfato, calcio y otros solubles.
2. El método según la reivindicación 1, en el que la temperatura en la etapa de preparación de aluminato de sodio se mantiene en al menos 95 °C y/o en que la relación en moles de $\text{NaOH}:\text{Al}(\text{OH})_3$ se mantiene en un valor de al menos 1,25.
- 20 3. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la temperatura en la etapa de preparación de aluminato de sodio se mantiene en el intervalo de 90-105 °C, más normalmente 95-105 °C y/o en el que en la etapa de preparación de aluminato de sodio, la relación en moles de $\text{NaOH}:\text{Al}(\text{OH})_3$ está en el intervalo de 1,2-1,5, más normalmente 1,2-1,4, todavía más normalmente 1,25-1,4.
- 25 4. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en que el agua residual es agua del procedimiento, vertidos o agua que contiene sulfato, como agua de minería, agua reciclada de un concentrador o el agua de deshecho de un concentrador.
5. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en que el método comprende una etapa a') de precipitación de yeso antes de la etapa b) precipitación de etringita, en cuya etapa a') de precipitación de yeso el agua que va a ser tratada se pone en contacto con un segundo compuesto de calcio para precipitar yeso y, opcionalmente, en que la etapa a') de precipitación de yeso está seguida de una etapa a'') de separación de yeso, en que la separación sólido-líquido se realiza para separar el yeso precipitado a partir del yeso formado.
- 30 6. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el primer compuesto de calcio y el segundo compuesto de calcio se seleccionan de forma independiente entre el grupo que consiste en hidróxido de calcio, óxido de calcio, carbonato de calcio y una mezcla de los mismos.
- 35 7. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el tiempo de retención en la etapa de precipitación de etringita es de 10 a 60 minutos, normalmente de 15 a 30 minutos.
8. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que en la etapa de precipitación de etringita la relación en moles de $\text{Al}^{3+}/\text{SO}_4^{2-}$ es aproximadamente de 2:3 a 1:1.
- 40 9. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la separación sólido-líquido se realiza mediante sedimentación, filtración, clarificación, decantación, usando un hidrociclón y/o usando flotación de aire disuelto.
10. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los sólidos separados en la primera etapa de separación comprenden etringita y opcionalmente yeso, carbonato de calcio, hidróxidos metálicos y otros componentes inertes presentes en los materiales de alimentación para el método.
- 45 11. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que parte o la totalidad de los sólidos separados en la primera etapa de separación son nuevamente reciclados a la etapa de precipitación de yeso y/o a la etapa de precipitación de etringita.
12. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que, en la etapa de neutralización, el agente de carbonatación se selecciona entre el grupo que consiste en CO_2 , bicarbonato de sodio y carbonato de sodio.
- 50 13. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que, en la etapa de neutralización, la primera solución se pone en contacto con un álcali como hidróxido de sodio, para aumentar la precipitación de calcio.

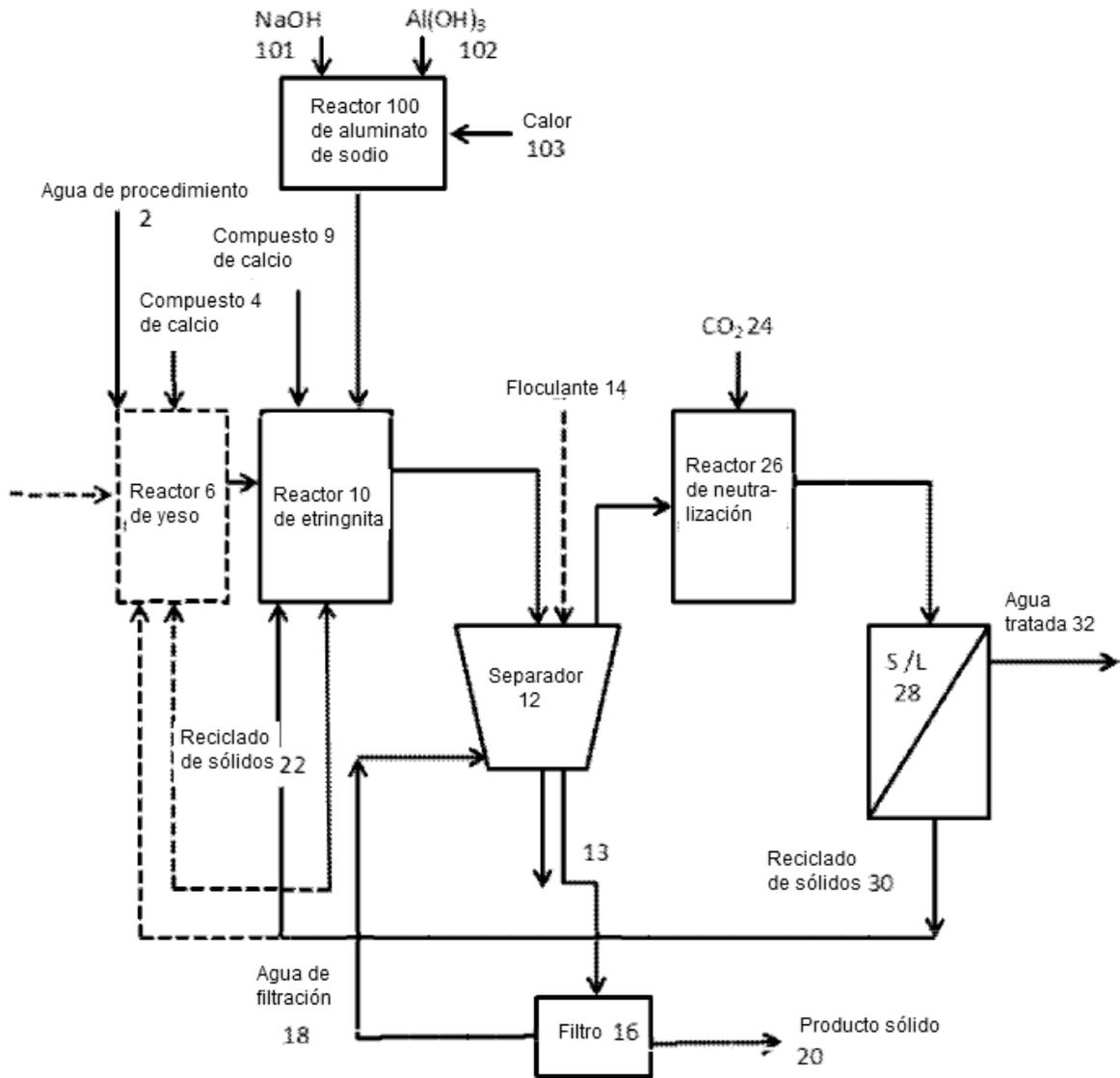


Figura 1

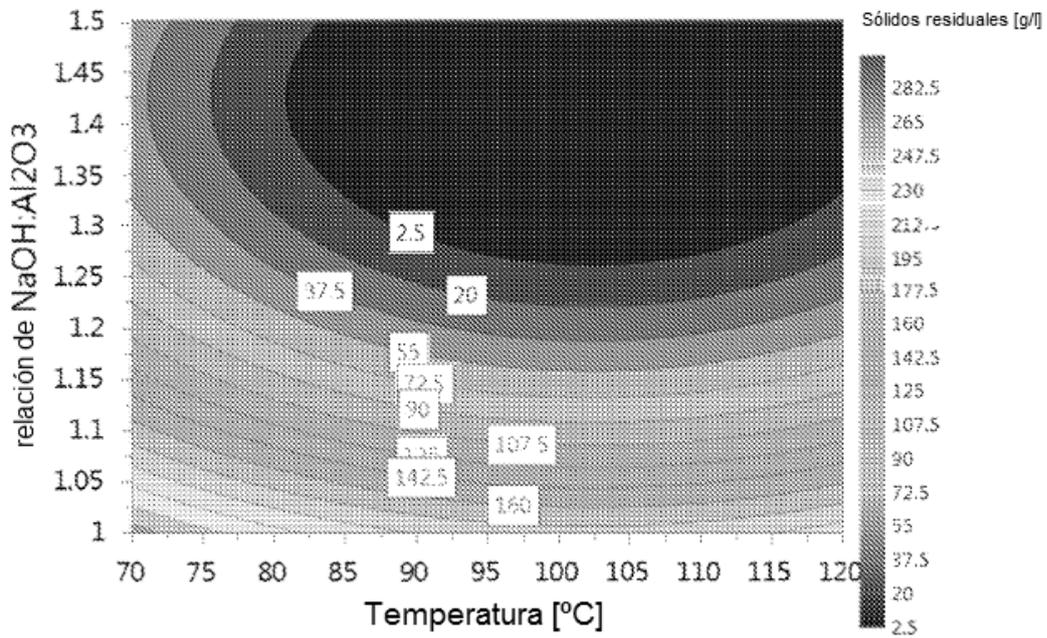


Figura 2 Gráfico de contornos de los sólidos residuales [g/l] después de la reacción como una función de la temperatura de reacción y la relación en moles de NaOH:Al(OH)₃

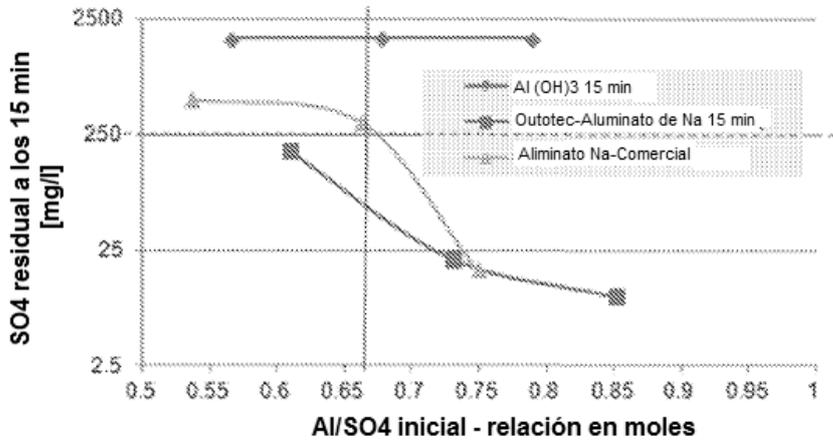


Figura 3 La cantidad del sulfato residual después de un tiempo de reacción de 15 min como una función de la relación en moles de Al/SO₄ (es decir, relación en moles de dosificación de Al a SO₄ inicial en el agua residual). La línea roja indica la relación en moles estequiométrica de etringita y la línea azul es la diana para el SO₄ residual.

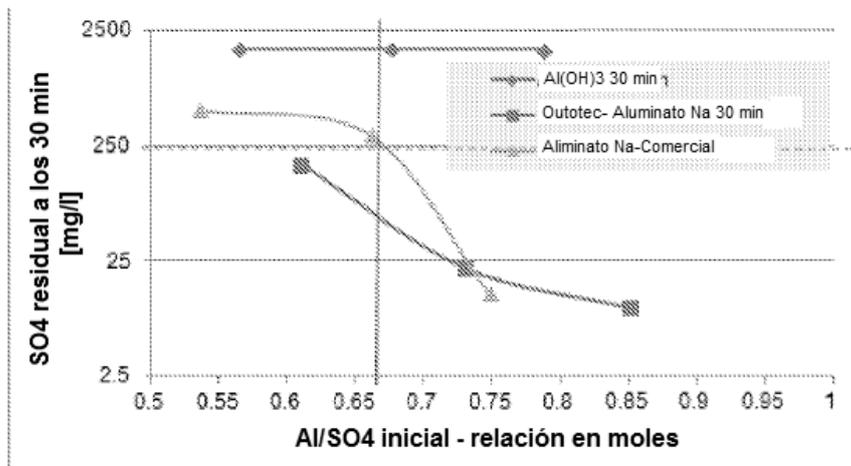


Figura 4. La cantidad del sulfato residual después de 30 min de tiempo de reacción como una función de la relación en moles de Al/SO₄ (es decir, la relación en moles de dosificación de Al a SO₄ inicial en el agua residual). La línea roja indica la relación en moles estequiométrica de etringita y la línea azul es la diana para el SO₄ residual.

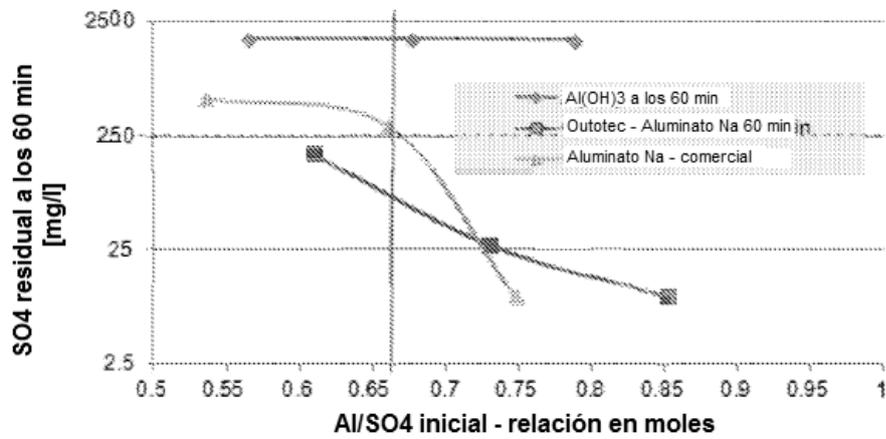


Figura 5. La cantidad de sulfato residual después de un tiempo de reacción de 60 min como una función de la relación en moles de Al/SO_4 (es decir, la relación de dosificación de Al a SO_4 inicial en el agua residual). La línea roja indica la relación en moles estequiométrica de etringita y la línea azul es la diana para el SO_4 residual.

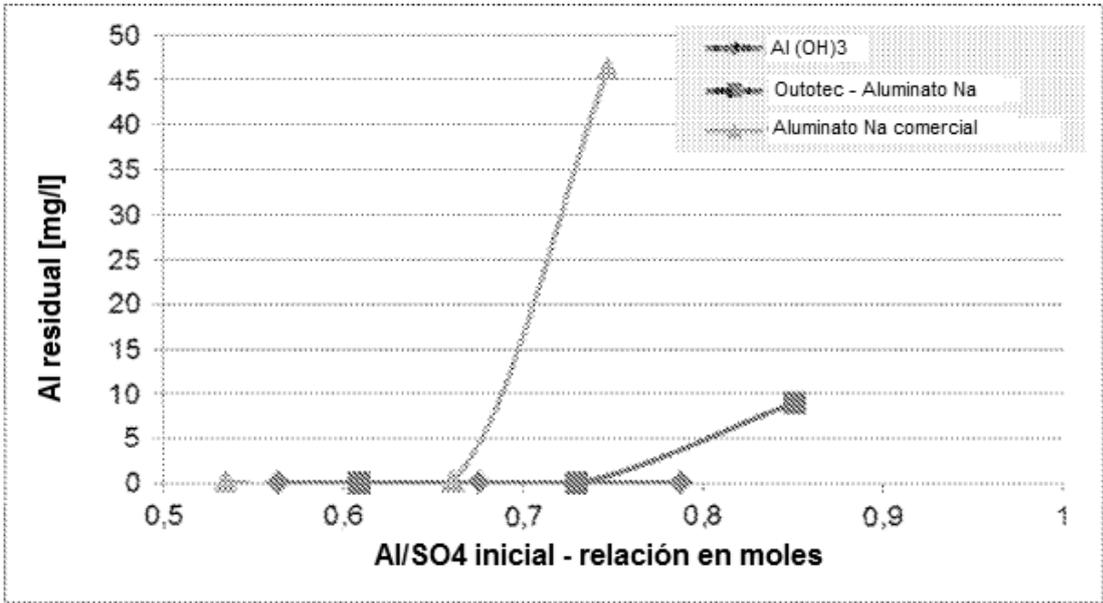


Figura 6. Al residual después de un tiempo de reacción de 30 min como una función de la relación en moles de Al/ SO₄ inicial

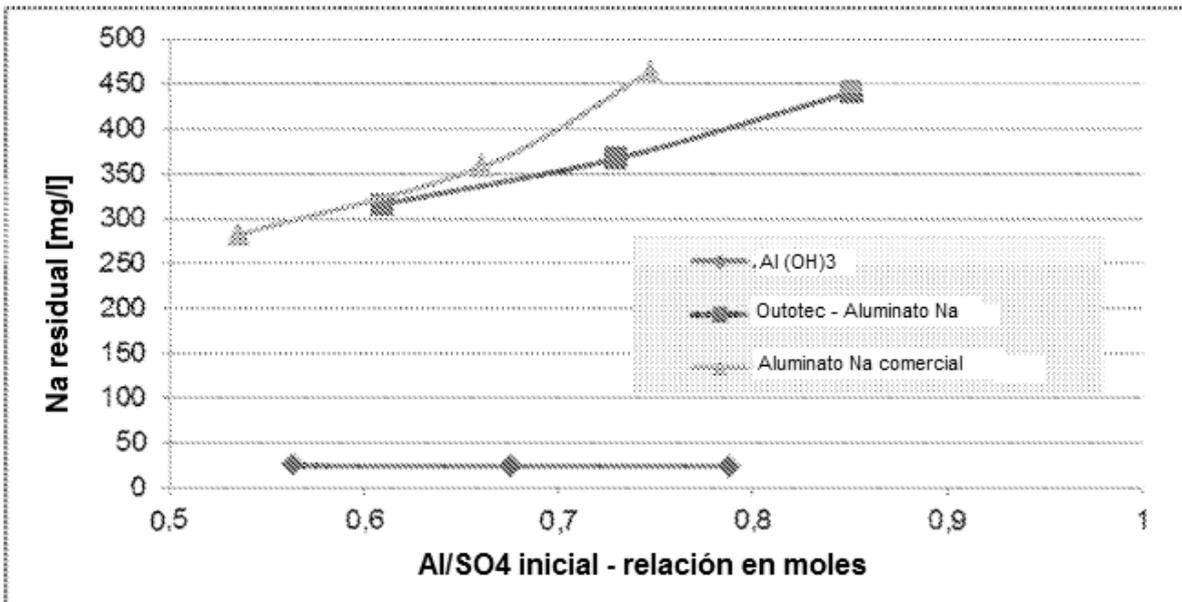


Figura 7. Na residual después de un tiempo de reacción de 30 min como una función de la relación en moles de Al/ SO₄ inicial.