

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 739 654**

51 Int. Cl.:

C02F 1/52 (2006.01)
C02F 1/58 (2006.01)
C02F 103/10 (2006.01)
C02F 1/66 (2006.01)
C02F 101/10 (2006.01)
C02F 1/72 (2006.01)
C02F 11/12 (2009.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.08.2013 PCT/FI2013/050816**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **06.03.2014 WO14033361**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.08.2013 E 13833295 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2019 EP 2888206**

54 Título: **Método para eliminar el sulfato, el calcio y otros metales solubles de aguas residuales que contienen sulfato**

30 Prioridad:

27.08.2012 FI 20125884

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.02.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**NEVATALO, LAURA;
VAN DER MEER, TUOMAS y
KERSTIENS, BERND**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 739 654 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 eliminar el sulfato, el calcio y otros metales solubles de aguas residuales que contienen sulfato

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un método para eliminar el sulfato, el calcio y otros metales solubles de aguas residuales que contienen sulfato.

10 Antecedentes de la invención

La publicación WO 98/55405 desvela un proceso para eliminar sulfatos y calcio de un flujo de agua que comprende las etapas de combinar el flujo de agua y una cantidad de trihidróxido de aluminio amorfo ($\text{Al}(\text{OH})_3$); permitiendo la formación de etringita como un precipitado y eliminando la etringita precipitada del flujo de agua. El flujo de agua también se puede combinar con una cantidad de hidróxido de aluminio y una cantidad de cal (CaO). El proceso puede incluir una etapa desupersaturante, que puede implicar hacer pasar el flujo de agua a través de un precipitador alto en sólidos para causar la precipitación de sulfato de calcio en yeso visto en forma de dihidrato de sulfato de calcio (yeso). El proceso también puede incluir una etapa posterior al tratamiento de agregar dióxido de carbono al flujo de agua para precipitar la cal disuelta como carbonato de calcio y reducir el pH del flujo de agua.

20 La publicación de la Red Internacional para la prevención del ácido (INAP), Treatment of Sulphate in Mine Effluents, de octubre de 2003, Lorax Environmental, también desvela el método (SAVMIN) para eliminar el sulfato del agua de DAR (drenaje ácido de roca). En la primera etapa, se agrega cal a la alimentación de agua y los metales disueltos y el magnesio precipitan como hidróxidos. Después de la eliminación de metales y magnesio, el agua se siembra con cristales de yeso para catalizar la precipitación de yeso a partir de la solución sobresaturada. En la tercera etapa se añade hidróxido de aluminio al agua, que todavía está sobresaturada con respecto al yeso, para la precipitación de etringita. La suspensión de etringita se elimina del agua de alimentación por filtración y espesamiento y en la cuarta etapa, el flujo de agua residual se trata con CO_2 para reducir el pH. El CaCO_3 relativamente puro precipita y se retira. La suspensión de etringita se descompone con ácido sulfúrico para regenerar el hidróxido de aluminio para reutilizarlo en la tercera etapa del proceso de tratamiento.

25 La publicación DE 37 09 950 desvela un método para separar los iones sulfato de las aguas residuales mediante la precipitación de sulfatos de aluminato de calcio poco solubles con iones aluminato en presencia de iones de calcio. La fuente de iones aluminato es aluminato de sodio o material que contiene aluminato de sodio. Además del aluminato de sodio o el material que contiene aluminato de sodio, también se añade cal. Por lo tanto, se puede usar $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y CaO .

30 La publicación EP 0 584 502 desvela un método para precipitar sulfato disuelto en agua como sulfatos de calcio y de aluminio usando una suspensión de hidrato de cal y una solución de hidroxialuminato de sodio como medio de precipitación. La publicación desvela también el uso de este método para preparar sulfato de calcio y de aluminio, que puede procesarse adicionalmente en óxido de aluminio que contiene anhídrido de yeso.

35 La publicación EP 0 250 626 desvela un método para separar los iones sulfato del agua industrial mediante la precipitación por la adición de óxido de aluminio y/o calcoaluminato a las aguas residuales y mezclando y ajustando el pH para que esté entre 11,2 y 11,8 por $\text{Ca}(\text{OH})_2$. El sulfato de aluminato de calcio formado se separa.

Otras técnicas anteriores relevantes son US 6 280 630 y WO 02/16272.

50 Breve descripción de la invención

La invención se refiere a un método y a un programa informático, que se caracterizan por lo que se afirma en las reivindicaciones independientes. Las realizaciones preferidas de la invención se desvelan en las reivindicaciones dependientes.

55 La invención se refiere a un método para eliminar el sulfato, el calcio y/u otros metales solubles de aguas residuales. La selección de las etapas del método para la eliminación de sulfato, de calcio y de otros metales solubles se puede hacer basándose en la concentración inicial de sulfato del agua suministrada al método, en la concentración de cationes de Na, K y Ca en el agua y en la cantidad de yeso precipitable y su relación con la cantidad estequiométrica deseada de etringita precipitada. La cantidad de sulfato que es posible precipitar como yeso depende de la concentración de Na, K y Ca en las aguas residuales. El método de la invención comprende las siguientes etapas

- 60 a) una etapa de precipitación de yeso, en donde el agua residual se pone en contacto con un primer compuesto de calcio o un primer material que comprende un compuesto de calcio para producir un primer lodo que contiene yeso
- 65 b) una etapa de precipitación de etringita, en donde el primer lodo se pone en contacto con un segundo compuesto de calcio o un segundo material que comprende un segundo compuesto de calcio y un compuesto de aluminio o

un material que contiene un compuesto de aluminio, para producir un segundo lodo que contiene etringita y yeso, en donde se realiza una etapa de eliminación de yeso entre las etapas a) y b) si la cantidad de sólidos de yeso precipitados en la etapa de precipitación de yeso a) es más del 10 % en peso de la cantidad estequiométrica diseñada de sólidos de etringita precipitados en la etapa de precipitación de etringita b), o

5 en donde no se realiza ninguna etapa de eliminación de yeso si la cantidad de sólidos de yeso precipitados en la etapa de precipitación de yeso a) es menor o igual al 10 % en peso de la cantidad estequiométrica diseñada de sólidos de etringita precipitados en la etapa de precipitación de etringita b),

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

d) una etapa de neutralización, en donde la primera solución se pone en contacto con un agente carbonatante para neutralizar la primera solución y precipitar el calcio contenido en la primera solución como 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 en sulfato, calcio y/u otros metales solubles.

El método puede comprender una etapa de eliminación de yeso entre la etapa de precipitación de yeso y la etapa de precipitación de etringita. En la etapa de eliminación de yeso, se realiza una separación sólido-líquido para eliminar el yeso precipitado del primer lodo. La presencia de la etapa opcional de eliminación de yeso (o la presencia de la unidad de eliminación de yeso si el aparato está en cuestión) se selecciona basándose en la cantidad de sólidos de yeso formada en la etapa de precipitación de yeso. Si la cantidad de sólidos de yeso formada en la etapa de precipitación de yeso es superior al 10 % en peso de la cantidad estequiométrica diseñada de la formación de sólidos de etringita en la siguiente etapa de precipitación de etringita, entonces se puede realizar una etapa adicional de eliminación de yeso. En las aplicaciones típicas, no hay yeso presente o solo lo hay en muy pequeñas cantidades en el primer lodo después de la etapa de eliminación del yeso.

25 Un aspecto de la invención es un método para controlar un proceso de precipitación con etringita para eliminar el sulfato, el calcio y/u otros metales solubles de aguas residuales, que comprende el suministro de un flujo de lodo en un tanque reactor para la precipitación de etringita;

30 el suministro de cantidades estequiométricas, o ligeramente en exceso de compuesto de aluminio o material que comprende un compuesto de aluminio, y cantidades estequiométricas de un compuesto de calcio o un material que comprende compuesto de calcio en el tanque del reactor;

medir el pH de la solución en el tanque del reactor durante el proceso de precipitación de etringita;

35 el suministro de una o más dosis aditivas del compuesto de calcio o del material que comprende el compuesto de calcio en el tanque del reactor si el pH medido no está a un nivel de pH predeterminado, para ajustar el pH de la solución hacia el nivel de pH predeterminado.

Según realizaciones de la invención, el nivel de pH predeterminado está en un intervalo de aproximadamente 10,5 a aproximadamente 12,5, y un pH del compuesto de calcio o del material que comprende el compuesto de calcio oscila preferentemente de aproximadamente 10,5 a aproximadamente 12,5.

40 Otro aspecto más de la invención es un programa informático que comprende un código de programa para realizar el método de control, cuando el programa se ejecuta en uno o más ordenadores o procesadores.

45 Una ventaja de la presente invención es que se proporciona agua limpia de la que se han eliminado el sulfato, el calcio y otros metales solubles. Sorprendentemente, se ha descubierto que con el método y el aparato de la presente invención es posible proporcionar un precipitado mediante el cual tanto el yeso como la etringita pueden acumularse en el mismo lugar y, por lo tanto, proporcionar un material muy estable que se pueda depositar en vertederos. Se ha descubierto que los precipitados de etringita y de yeso-tringita son muy estables y su capacidad de tampón es grande, y por lo tanto el riesgo de disolución del precipitado es muy bajo. Esto es especialmente ventajoso con respecto a los vertederos. Los precipitados formados en el presente método también pueden usarse como adsorbentes para eliminar metales, tales como Se.

50 Es bien sabido en la industria que existen varios problemas y desventajas relacionadas con la eliminación del sulfato de las aguas residuales y el vertido o el procesamiento adicional del yeso formado durante la eliminación de los sulfatos del agua. De acuerdo con una realización de la invención, el precipitado de yeso se separa del lodo antes de que precipite la etringita. Cuando el método comprende una etapa de eliminación de yeso, en tal caso, después de la etapa de eliminación de yeso, el primer lodo no contiene o solo contiene pequeñas cantidades de yeso, normalmente de <100 mg/l. En tal caso, la cantidad relativa del precipitado de etringita formado es pequeña y, por lo tanto, la cantidad de precipitado que requiere un área especial del vertedero es pequeña.

60 En una realización de la presente invención, el lodo que contiene yeso se transporta directamente desde la etapa de precipitación del yeso a la etapa de precipitación con etringita sin realizar ninguna separación sólido-líquido, es decir, una etapa de eliminación del yeso antes. Esto tiene el efecto de que la mayor cantidad de núcleo sólido mejora el crecimiento de partículas de los precipitados de etringita formados y, por lo tanto, permite una separación de líquidos y sólidos más eficaz, es decir, el precipitado se asienta más fácilmente, hay menor contenido de humedad final en el residuo sólido, el residuo sólido es más estable y, posteriormente, hay una disminución del tamaño del equipo

relacionado. Una ventaja adicional de esta realización de la invención es que el yeso y la etringita se pueden separar del efluente con el mismo equipo y se pueden verter en el mismo lugar.

5 Se ha descubierto sorprendentemente que el uso de compuestos de aluminio caros puede minimizarse y que las propiedades de separación sólido-líquido pueden aumentarse seleccionando las vías de procesamiento de acuerdo con el método de la presente invención. Estos efectos se logran controlando la cantidad de yeso introducido en la etapa de precipitación de etringita, cuya cantidad afecta cada vez más al consumo del aluminio químico. Por otro lado, la introducción de sólidos de yeso mejora la estabilidad y las propiedades de separación sólido-líquido de los precipitados producidos, a la vez que minimiza el tamaño del equipo requerido.

10 Breve descripción de los dibujos

A continuación, la invención se describirá con mayor detalle por medio de realizaciones preferidas con referencia a los dibujos adjuntos, en los que

15 La Figura 1 es un diagrama de una realización de ejemplo del método sin una etapa de eliminación de yeso;
 La Figura 2 es un diagrama de una realización de ejemplo del método con una etapa de eliminación de yeso;
 La Figura 3 muestra los resultados de la eliminación de sulfato en la precipitación con etringita utilizando diferentes productos químicos de aluminio cuando la concentración de sulfato inicial fue de 1700 a 2000 ppm;
 20 La Figura 4 muestra la cinética de precipitación con sulfato de etringita cuando se usan varios productos químicos de aluminio;
 La Figura 5 muestra la dependencia de la dosificación química de aluminio requerida relacionada con la proporción de sólidos de yeso/etringita (% en peso) en la etapa de precipitación de etringita cuando los sólidos de yeso no están separados;
 25 La Figura 6 es un diagrama de bloques de un sistema de precipitación de etringita, de acuerdo con una realización ejemplar; y
 la Figura 7 es un diagrama de flujo de un control del proceso de precipitación de etringita de acuerdo con una realización ejemplar.

30 Descripción detallada de la invención

La invención se refiere a un método para eliminar el sulfato, el calcio y/u otros metales solubles de aguas residuales, cuyo método comprende las siguientes etapas

35 a) una etapa de precipitación de yeso, en donde el agua residual se pone en contacto con un primer compuesto de calcio o un primer material que comprende un compuesto de calcio para producir un primer lodo que contiene yeso,
 b) una etapa de precipitación de etringita, en donde el primer lodo se pone en contacto con un segundo compuesto de calcio o un segundo material que comprende un segundo compuesto de calcio y un compuesto de aluminio o
 40 un material que contiene un compuesto de aluminio, para producir un segundo lodo que contiene etringita y yeso,
 c) una primera etapa de separación, en donde se realiza una separación sólido-líquido para el segundo lodo que contiene etringita y yeso para separar sólidos del líquido, produciendo así una primera solución,
 d) una etapa de neutralización, en donde la primera solución se pone en contacto con un agente carbonatante para neutralizar la primera solución y precipitar el calcio contenido en la primera solución como carbonato de calcio, y
 45 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 en sulfato, calcio y/u otros metales solubles.

50 De acuerdo con una realización de la invención, el método no contiene una etapa de eliminación de yeso entre la etapa de precipitación de yeso a) y la etapa de precipitación de etringita b). Por lo general, la etapa opcional de eliminación de yeso no se realiza en casos con una carga de sulfato "baja", es decir, si la cantidad de sólidos de yeso precipitados en la etapa de precipitación de yeso (a) es menor o igual al 10% en peso de la cantidad estequiométrica diseñada de sólidos de etringita precipitados en la etapa de precipitación de etringita (b). La cantidad estequiométrica diseñada de etringita precipitada se define por la cantidad de etringita precipitada estequiométricamente para un flujo
 55 dado, teniendo en cuenta el nivel de sulfato después de la precipitación de yeso y el nivel deseado de sulfato después de la precipitación de etringita, al final del proceso.

60 Según una realización de la invención, el método comprende una etapa de eliminación de yeso entre la etapa de precipitación de yeso a) y la etapa de precipitación de etringita b). Normalmente, la etapa opcional de eliminación de yeso se puede realizar en casos con una carga de sulfato "alta", es decir, si la cantidad de sólidos de yeso precipitados en la etapa de precipitación de yeso (a) es más del 10 % en peso de la cantidad estequiométrica diseñada de sólidos de etringita precipitados en la etapa de precipitación de etringita (b).

65 La etapa opcional de eliminación de yeso se realiza normalmente como una separación sólido-líquido en la que el yeso formado en la etapa a) se separa del primer lodo, normalmente por un clarificador. El primer lodo, del que se ha eliminado el yeso, se transporta después a la etapa de precipitación de etringita b). Si el uso de la etapa adicional de

separación sólido-líquido es beneficioso depende de la concentración inicial de sulfato de las aguas residuales que se van a suministrar al método y de la concentración de iones Na, K y Ca en el agua. El agua residual puede tener una alta concentración de sulfato, pero el sulfato no está necesariamente en la forma o en las condiciones circundantes en las que es posible precipitar como yeso. Las concentraciones de iones de Na, K y Ca tienen un efecto sobre la cantidad de sulfato que se puede precipitar como yeso. Por consiguiente, la selección de etapas beneficiosas depende de la cantidad de yeso y su relación con la cantidad deseada de etringita. Cuando el método comprende una etapa de eliminación de yeso, en tal caso, después de la etapa de eliminación de yeso, el primer lodo no contiene o solo contiene pequeñas cantidades de yeso, normalmente de <100 mg/l.

10 De acuerdo con una realización de la invención, el método consiste en las etapas a) a e).

Según una realización de la invención, el método para eliminar el sulfato, el calcio y/u otros metales solubles del agua residual comprende las siguientes etapas

- 15 a) una etapa de precipitación de yeso, en donde el agua residual se pone en contacto con un primer compuesto de calcio o un primer material que comprende un compuesto de calcio para producir un primer lodo que contiene yeso, seguido de
 a') una etapa de eliminación de yeso, en donde se realiza una separación sólido-líquido para eliminar el yeso precipitado del primer lodo,
 20 b) una etapa de precipitación de etringita, en donde el primer lodo, del que se ha eliminado el yeso, se pone en contacto con un segundo compuesto de calcio o un segundo material que comprende un segundo compuesto de calcio y un compuesto de aluminio o un material que contiene un compuesto de aluminio, para producir un segundo lodo que contiene etringita,
 25 c) una primera etapa de separación, en donde se realiza una separación sólido-líquido para el segundo lodo que contiene etringita para separar sólidos del líquido, produciendo así una primera solución,
 d) una etapa de neutralización, en donde la primera solución se pone en contacto con un agente carbonatante para neutralizar la primera solución y precipitar el calcio contenido en la primera solución como carbonato de calcio, y
 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 en sulfato,
 30 calcio y/u otros metales solubles.

El agua residual puede ser cualquier agua que contenga sulfato de la cual se desea eliminar el sulfato, el calcio y otros metales solubles. Normalmente, el agua residual es agua de proceso o efluente, más típicamente el agua residual es agua que contiene sulfato, como el agua de la mina, agua de reciclaje del concentrador o agua de vertido del concentrador.

El método de la presente invención es especialmente adecuado para tratar las aguas residuales de los concentradores, en donde el sulfato es un problema en los flujos de reciclaje o de vertido. El problema específico en aguas de plantas concentradoras es la alta carga simultánea de sulfato y de calcio, lo que hace factible la configuración de la presente invención. Los concentradores también pueden usar productos químicos sulfídicos en el proceso de flotación y, además, pueden producir tiosales, como el tiosulfato, los politionatos y otros compuestos de azufre, durante las etapas de molienda y flotación. Las tiosales añadidas y formadas también pueden requerir tratamiento. De acuerdo con una realización de la invención en el caso de que el agua residual comprenda tiosales, el agua residual se puede oxidar antes del suministro a la etapa de precipitación del yeso. La oxidación se realiza típicamente por oxidación química catalizada o biológica.

De acuerdo con una realización de la invención, el primer compuesto de calcio y el segundo compuesto de calcio se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidróxido de calcio, óxido de calcio, carbonato de calcio y cualquiera de sus mezclas. El primer material que contiene calcio y el segundo material que contiene calcio también se seleccionan independientemente de los materiales que comprenden hidróxido de calcio, óxido de calcio o carbonato de calcio o una mezcla de los mismos.

Normalmente, el primer compuesto de calcio en la etapa de precipitación del yeso es hidróxido de calcio, que permite la eliminación de sulfatos solubles dependiendo de las solubilidades dependientes del pH de los contra-cationes, especialmente K, Na y Ca, de la especie de sulfato soluble. El sulfato y las impurezas metálicas de la solución típicamente precipitarán de acuerdo con la siguiente ecuación:



60 Las impurezas metálicas típicas son metales divalentes o trivalentes. Normalmente, en la etapa de precipitación del yeso, la mayoría de los sulfatos metálicos, incluyendo sulfato de magnesio, precipitan a pH de 10 a 12, más típicamente de 11 a 12. La solubilidad del yeso en las condiciones específicas del proceso, tales como en presencia de potasio y sodio, define entonces la concentración final de sulfato. La concentración de sulfato en solución saturada de yeso suele ser de aproximadamente 1200 a 1600 mg/l. Sin embargo, la presencia de grandes cantidades de sulfato de sodio y de potasio puede hacer que el nivel final de sulfato sea más alto, ya que son altamente solubles incluso a un pH muy alto.

De acuerdo con una realización de la invención, la etapa de precipitación de etringita se puede realizar en el lodo que contiene yeso, es decir, sin la etapa opcional de eliminación de yeso. La etringita tiene una tendencia a disolverse a un pH inferior a 10. De acuerdo con una realización de la invención, el contenido de yeso en el lodo puede estabilizar los sólidos y evitar la lixiviación de etringita durante el vertido, por lo que a veces es factible llevar a cabo la precipitación de etringita en lodos que contienen yeso. Una ventaja de esto es que se logra un precipitado que se asienta más fácilmente y, además, forma un precipitado más compacto y de baja humedad durante la filtración. La precipitación de yeso y etringita en una sola etapa es factible, si se precipita menos del 10 % en peso de yeso en la etapa a) en comparación con la cantidad estequiométrica diseñada de sólidos de etringita precipitados en la etapa b), porque el yeso se redisuelve en parte durante la precipitación de etringita, lo que aumenta el consumo de reactivo de aluminio para alcanzar el nivel objetivo de sulfato. De acuerdo con una realización de la invención, el primer compuesto de calcio es hidróxido de calcio, el segundo compuesto de calcio es hidróxido de calcio y el compuesto de aluminio es aluminato de sodio.

De acuerdo con una realización de la invención, el material que contiene compuesto de aluminio se selecciona del grupo que consiste en compuestos de aluminato de calcio, soluciones de aluminato de sodio, sólidos de aluminato de sodio, cementos de aluminato de calcio, cloruros de aluminio, minerales que contienen aluminato activado, tales como el caolín o una mezcla de los mismos. De acuerdo con una realización de la invención, la activación de minerales que contienen aluminato se ha llevado a cabo típicamente mediante activación mecánica, como la molienda hasta una finura que libera los aluminatos de la matriz mineral para que el aluminio pueda solubilizarse, o por activación térmica o por activación química, tal como mediante el uso de ácidos o álcalis.

De acuerdo con una realización de la invención, el compuesto de aluminio se selecciona del grupo que consiste en aluminato de sodio, aluminato de calcio, cloruro de aluminio, cemento de aluminato de calcio, hidróxido de aluminio y caolín ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) o una mezcla de los mismos. Normalmente, el compuesto de aluminio es aluminato de sodio. El aluminato de sodio puede ser aluminato de sodio disponible comercialmente o puede prepararse in situ a partir de cualquier material de partida adecuado.

En la etapa de precipitación de etringita, el sulfato residual contenido en el primer lodo precipita con un compuesto de aluminio, tal como se presenta anteriormente, a un nivel deseado. Los niveles más bajos alcanzables son 10 mg/l de sulfato. El nivel de sulfato alcanzable depende del compuesto de aluminio utilizado y también de la química de la solución. También será posible precipitar otros sulfatos, tales como los sulfatos de potasio y de sodio, desde los lodos en la etapa de precipitación de etringita. El sulfato precipita como etringita añadiendo un compuesto de aluminio o un material que comprende un compuesto de aluminio y el segundo compuesto de calcio o el segundo material que comprende compuesto de calcio, normalmente a un pH de 10,5 a 12,5. El pH de la precipitación se ajusta y controla principalmente en función del equilibrio de calcio en la solución, lo que garantiza que el suministro del compuesto de calcio sea suficiente en comparación con la necesidad estequiométrica de acuerdo con la reacción de precipitación de etringita (2 moles de calcio por 1 mol de sulfato). Normalmente, la concentración de calcio en el lodo de etringita debe ser de al menos 200 mg/l. En segundo lugar, al mismo tiempo, debe garantizarse que el suministro del compuesto de calcio sea suficiente para permitir que el pH se ajuste al intervalo de 10,5 a 12,5. Normalmente, el segundo compuesto de calcio en la etapa de precipitación de etringita es la lechada de cal (hidróxido de calcio). Después de la etapa de precipitación de yeso en la que el sulfato ha precipitado, el lodo tiene típicamente un pH alto y también puede tener una concentración de calcio relativamente alta. La concentración de calcio en la etapa de precipitación de etringita es un parámetro de control importante, ya que la precipitación de etringita consume 6 iones de calcio por cada molécula de etringita. La falta de iones de calcio durante la etapa de precipitación de etringita inhibe la eliminación de sulfato. Debido a esto, el control cuidadoso de la adición de compuestos de calcio a esta etapa es importante.

La etringita precipita de acuerdo con la siguiente ecuación:



Según una realización de la invención, el tiempo de retención en la etapa de precipitación de etringita es típicamente de 10 a 60 minutos, más típicamente de 15 a 30 minutos. El tiempo de retención en la etapa de neutralización suele ser de 5 a 15 minutos.

De acuerdo con una realización de la invención en la etapa de precipitación de etringita, la relación molar de $\text{Al}^{3+}/\text{SO}_4^{2-}$ es típicamente de aproximadamente 2:3 a 1:1.

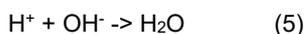
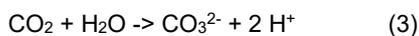
De acuerdo con una realización de la invención, la separación sólido-líquido se realiza por sedimentación, filtración y/o clarificación. El clarificador puede ser, por ejemplo, un clarificador redondo convencional con un diseño de pozo de suministro optimizado o un clarificador de tipo laminilla. El filtro se selecciona normalmente del rango de prensas de filtro (prensas de filtro vertical u horizontal), pero también se pueden plantear los filtros de cinturón.

La composición de los sólidos depende de la composición del agua de alimentación. Normalmente, los sólidos separados en la etapa opcional de eliminación de yeso están compuestos principalmente de yeso e hidróxidos metálicos. De acuerdo con 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 la etapa adicional de eliminación de yeso ha estado presente. Los sólidos formados en la etapa de precipitación del yeso comprenden típicamente metales como hidróxidos, tales como metales pesados como hidróxidos y yeso. Por ejemplo, el cobre y otros metales solubles presentes en el suministro normalmente precipitan como hidróxidos correspondientes ya en la etapa de precipitación del yeso. Los sólidos separados en la primera etapa de separación se pueden depositar en vertederos. Los sólidos de yeso y etringita se acumulan ventajosamente en una sola área de apilamiento, ya que el yeso funciona como un compuesto estabilizante para la etringita.

De acuerdo con una realización de la invención, una parte o la totalidad de los sólidos separados en la primera etapa de separación se reciclan de nuevo a la etapa de precipitación de yeso y/o la etapa de precipitación de etringita. El reciclaje del flujo restante, es decir, los sólidos de la primera etapa de separación se denominan reciclaje de semillas. Al hacer esto, el tamaño de partícula del precipitado se hace más grande y esto proporciona un lodo que es más fácil de sedimentar, en otras palabras, los lodos de los cuales es más fácil separar los sólidos.

De acuerdo con una realización de la invención en la etapa de neutralización, la primera solución se pone en contacto con un agente carbonatante para neutralizar la primera solución y precipitar el calcio contenido en la primera solución como carbonato de calcio. Típicamente, el agente carbonatante es cualquier agente carbonatante adecuado, tal como el CO₂, el carbonato de sodio o el bicarbonato de sodio. Más típicamente el agente carbonatante es CO₂. Si se usa carbonato de sodio, también se puede suministrar ácido a la etapa de neutralización. La etapa de neutralización normalmente se realiza reduciendo el pH y haciendo precipitar el calcio como carbonato de calcio (CaCO₃) añadiendo CO₂ a la primera solución. Si la concentración de calcio (dureza de Ca) necesita reducirse más, se puede añadir un flujo de hidróxido de sodio (NaOH), u otro alcalino, lo que permite la eliminación adicional de Ca como CaCO₃ añadiendo alcalinidad y evitando que el pH se reduzca hasta el área desfavorable para la precipitación de CaCO₃, por debajo de pH 8 a 9. De acuerdo con una realización de la invención, en la etapa de neutralización, la primera solución se pone en contacto con un alcalino, tal como hidróxido de sodio, para aumentar la precipitación de calcio como carbonato de calcio. El dióxido de carbono se utiliza tanto para neutralizar la solución como para eliminar la dureza del calcio de la solución. Las reacciones de neutralización y de precipitación de calcio por CO₂ pueden resumirse mediante las siguientes ecuaciones:



El yeso y la etringita se separan antes de la etapa de neutralización, a medida que la reducción del pH aumenta la solubilidad de la etringita precipitada. Es posible reciclar los sólidos de carbonato de calcio al principio del proceso para utilizarlos como agente neutralizante de las aguas residuales ácidas que se procesarán. El carbonato de calcio también se puede usar para producir capacidad de tamponamiento alcalino para los residuos de yeso y etringita.

La segunda etapa de separación puede realizarse por separación sólido-líquido, por ejemplo, tal como se indica anteriormente.

El contenido de calcio del agua residual se reduce a un nivel deseado. Los ejemplos de contenido de calcio en el agua residual pueden estar por debajo de 10 mg/l.

Se ha descubierto que el método de la presente invención funciona bien también a bajas temperaturas, incluso a 2 °C. Por lo tanto, el método de la presente invención también es adecuado para procesar aguas frías.

Además, en el presente documento se describe también un aparato para eliminar el sulfato, el calcio y/u otros metales solubles de aguas residuales, comprendiendo el aparato:

- a) una unidad de precipitación de yeso, que está adaptada para producir un primer lodo que contiene yeso poniendo en contacto el agua residual con un primer compuesto de calcio o un primer material que comprende un compuesto de calcio,
- b) una unidad de precipitación de etringita, que está adaptada para producir un segundo lodo que contiene etringita y yeso poniendo en contacto el primer lodo con un segundo compuesto de calcio o un segundo material que comprende un segundo compuesto de calcio y un compuesto de aluminio o un material que contiene un compuesto de aluminio,
- c) una primera unidad de separación, que está adaptada para producir una primera solución realizando una separación sólido-líquido para el segundo lodo que contiene etringita y yeso separando sólidos del líquido,
- d) una unidad de neutralización, que está adaptada para neutralizar la primera solución poniendo en contacto la primera solución con un agente carbonatante y precipitando así el calcio contenido en la primera solución como carbonato de calcio, y

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

5 Según una realización, el aparato comprende medios para realizar las etapas del método presentado anteriormente.

De acuerdo con una realización, el aparato comprende opcionalmente una unidad de eliminación de yeso entre la unidad de precipitación de yeso a) y la unidad de precipitación de etringita b). La unidad de eliminación de yeso está adaptada para realizar una separación sólido-líquido para eliminar el yeso precipitado del primer lodo. La elección de si el aparato comprende la unidad adicional de eliminación de yeso se puede hacer con el mismo principio que se presentó anteriormente en relación con la descripción del método de la invención. Si el aparato comprende la unidad de eliminación de yeso, entonces, después de la unidad de eliminación de yeso, el primer lodo no contiene o solo contiene pequeñas cantidades de yeso (típicamente <100 mg/l). Normalmente, la unidad de extracción de yeso es un clarificador. Los floculantes se utilizan normalmente para ayudar a la sedimentación de los precipitados en el clarificador.

De acuerdo con una realización, el aparato no contiene una unidad de eliminación de yeso entre la unidad de precipitación de yeso a) y la unidad de precipitación de etringita b).

20 Normalmente, la unidad de precipitación de yeso comprende un tanque de reactor con agitación y las entradas y salidas necesarias para proporcionar y recuperar flujos del proceso.

Normalmente, la unidad de precipitación de yeso también comprende un tanque de reactor con agitación y las entradas y salidas necesarias para proporcionar y recuperar flujos del proceso.

25 La primera y la segunda unidad de separación comprenden típicamente cualquier equipo adecuado para separar sólidos del líquido, tales como un dispositivo de sedimentación, un filtro, un clarificador, un clarificador de láminas, un hidrociclón o un decantador. Se puede usar uno o más de estos equipos en cualquier combinación si es necesario. Normalmente, las unidades de separación comprenden un clarificador, tal como un clarificador redondo convencional con un diseño de pozo de suministro optimizado seguido de una unidad de filtración para desaguar aún más el flujo restante producido por el clarificador.

La unidad de neutralización comprende normalmente una cuenca de carbonatación o un reactor de tanque con agitación.

35 En referencia a la Figura 1, que es una realización ejemplar de la invención, en donde la carga de sulfato es normalmente "baja", en el método, el agua que se va a procesar, es decir, el agua de proceso 2, se suministra a una etapa de precipitación de yeso 6, que normalmente es un reactor de yeso. Un primer compuesto de calcio 4, normalmente lechada de cal (hidróxido de calcio), también se suministra al reactor de yeso, haciendo precipitar así el yeso. Se forma un primer lodo que contiene yeso y el primer lodo se suministra a una etapa de precipitación de etringita 10, que normalmente es un reactor de etringita.

45 El compuesto de aluminio 8, normalmente aluminato de sodio y un segundo compuesto de calcio 9, normalmente hidróxido de calcio, se suministran a la etapa de precipitación de etringita 10, produciendo así un segundo lodo que contiene etringita y yeso. El segundo lodo se somete a una primera etapa de separación sólido-líquido 12, que normalmente se realiza por un clarificador. Un segundo floculante 14, también se suministra al clarificador. Desde la primera etapa de separación sólido-líquido 12, el flujo restante 13 se suministra a un filtro 16 y/o vuelve a la etapa de precipitación de yeso como semillas en el reciclado sólido 22. En la etapa de filtración 16, el flujo restante se filtra, produciendo de este modo un producto sólido 20 que contiene yeso, etringita y metales solubles en forma precipitada y agua filtrada 18. El agua filtrada 18 se transporta de nuevo a la primera etapa 12 de separación sólido-líquido. El flujo sobrante de la primera etapa de separación sólido-líquido 12 se transporta a una etapa de neutralización 26, que normalmente se realiza en un reactor de neutralización. El dióxido de carbono 24 se suministra a la etapa de neutralización 26, neutralizando así la solución y haciendo precipitar el calcio contenido en la solución como carbonato de calcio. La eliminación adicional del calcio se puede lograr añadiendo opcionalmente un alcalino a la etapa de neutralización, normalmente el alcalino es hidróxido de sodio. La solución de la etapa de neutralización se transporta a una segunda etapa de separación sólido-líquido 28 en la que el carbonato de calcio precipitado se separa del agua produciendo así agua tratada 32. Los sólidos obtenidos en la segunda etapa de separación sólido-líquido se transportan a la etapa de precipitación de yeso 6 y se utilizan como reciclaje de sólidos 30.

60 La Figura 2 desvela una realización ejemplar del método de la invención, en donde la carga de sulfato es normalmente "alta", en donde el método es similar al método descrito en relación con la Figura 1, salvo por que el primer lodo producido en la etapa 6 de precipitación de yeso, que normalmente se realiza en un reactor de yeso, se somete a una etapa de eliminación de yeso 7, que normalmente se realiza por un clarificador. Un primer floculante 5 se suministra a la etapa de eliminación de yeso. Desde la etapa adicional de eliminación de yeso 7, el yeso del flujo restante se suministra a una etapa de filtración 16 como sólidos 11 y la filtración se realiza en relación con la Fig. 1 o los sólidos de la etapa de eliminación de yeso 7 se reciclan nuevamente a la etapa de precipitación de yeso 6 como reciclado

sólido 15. El flujo sobrante de la etapa de eliminación de yeso 7, que es el primer lodo, del que se ha separado el yeso, se suministra a la etapa de precipitación de etringita 10. Un segundo compuesto de calcio 9, normalmente hidróxido de calcio y compuesto de aluminio 8, normalmente, el aluminato de sodio se suministra a la etapa de precipitación de etringita 10, produciendo de este modo un segundo lodo que contiene etringita. El segundo lodo de la etapa de precipitación de etringita 10 se suministra a una primera etapa de separación sólido-líquido 12, que normalmente es un clarificador, para separar los sólidos del segundo lodo, produciendo así sólidos y una primera solución. Un segundo floculante 14 también se suministra a la primera etapa de separación sólido-líquido 12. La primera solución se suministra a la etapa de neutralización 26 y el resto del método continúa como se describe en relación con la referencia a la Figura 1. Los sólidos de la primera etapa de separación sólido-líquido 12 se transportan al filtro 16 como suministro de reciclado de sólidos 13 y/o se reciclan al reactor de etringita 10. Del filtro 16 se obtiene agua filtrada 18 y producto sólido 20.

Tal como se describe anteriormente, es importante un control cuidadoso de la adición de compuestos de calcio en la etapa de precipitación de etringita. La Figura 6 es un diagrama de bloques de un sistema de precipitación de etringita ejemplar en el que se puede implementar dicho control. En el ejemplo ilustrado, la unidad de precipitación de etringita puede comprender un tanque de reactor con agitación, y las entradas y salidas necesarias para proporcionar y recuperar los flujos del proceso, por ejemplo, un flujo de lodo entrante de un reactor de yeso 6 o una unidad de eliminación de yeso 7 y un flujo de lodo saliente hacia un clarificador 12. Los ejemplos de reactores comerciales aplicables al reactor de precipitación 10 incluyen reactores OKTOP® fabricados por Outotec. El tanque del reactor 10 puede comprender además entradas para el suministro de un compuesto de calcio o un material que comprende el compuesto de calcio 9, y un compuesto de aluminio 9 o un material que comprende aluminio, tal como los descritos anteriormente. El suministro del compuesto de calcio 9 al tanque del reactor 10 puede controlarse mediante una válvula de suministro 61 que puede ser cualquier tipo de válvula de control del proceso. De forma similar, el suministro de un compuesto de aluminio 9 al tanque del reactor 10 puede controlarse mediante una válvula de suministro 65 que puede ser cualquier tipo de válvula de control del proceso. Como alternativa, se pueden usar bombas en lugar de las válvulas 61 y 65. Además, se puede proporcionar una unidad de medición de pH o un sensor 62 para medir el pH de la solución en el tanque. Se puede introducir una señal de medición de pH del sensor de pH 62 a una unidad de control 63 que está configurada para controlar la válvula de suministro 61. La señal de control del controlador 64 se puede aplicar también a una estación de control 64 del sistema de procesamiento de aguas residuales. La estación de control 64 puede ser, por ejemplo, un sistema de control del proceso o un ordenador de la sala de control. En una realización ejemplar, el controlador 63 puede ser parte de la estación de control 64, en cuyo caso, la medición de pH se puede suministrar a la estación de control 64 que está configurada para controlar la válvula de suministro 61.

Los inventores han observado que si el pH de la solución en el tanque del reactor es 12 o más, un sensor de pH convencional ya no funciona como una base fiable para la dosificación química. En consecuencia, una única dosificación basada en pH de un compuesto de calcio o un material que comprende un compuesto de calcio en el tanque del reactor no garantizará que haya una cantidad suficiente de calcio disponible para la precipitación de etringita. Todo el calcio puede ser consumido demasiado temprano en la solución, la precipitación puede parar, y una cantidad diseñada de sulfato, calcio y/u otros metales solubles no pueden precipitar con el aluminio agregado. En otras palabras, el pH no cambia en la misma tasa que el calcio que se consume en la precipitación.

Para evitar este problema, de acuerdo con las realizaciones preferidas de la invención, un compuesto de calcio o un material que comprende compuesto de calcio se puede suministrar o dosificar en el tanque del reactor de dos maneras diferentes en dos etapas. En primer lugar, se pueden introducir cantidades estequiométricas de un compuesto de calcio o de un material que comprende un compuesto de calcio en el tanque del reactor para garantizar la precipitación de la etringita. La cantidad estequiométrica de un compuesto de calcio o de un material que comprende un compuesto de calcio se puede determinar (por ejemplo, calcular) en función del contenido de sulfato en el agua residual. En segundo lugar, se puede utilizar una dosis posterior basada en pH de un compuesto de calcio o de un material que comprende compuesto de calcio en el tanque del reactor para mantener el pH de la solución en el tanque dentro de un intervalo en el que puede tener lugar la precipitación. En otras palabras, la dosificación de calcio se realiza en etapas, de tal manera que primero el contenido de calcio se controla a un nivel deseado, y luego un nivel de pH se controla a un nivel deseado, de tal manera que un compuesto o material de aluminio que comprende un compuesto de aluminio se agrega en condiciones óptimas para la precipitación de etringita.

Un suministro en dos etapas de un compuesto de calcio o de un material que comprende un compuesto de calcio en el tanque del reactor puede proporcionar varias ventajas sobre un suministro de calcio basado solo en una medición de pH. La precipitación de etringita no depende de la operación de la medición del pH, y se pueden lograr condiciones estables para la precipitación, de tal manera que la calidad del agua procesada es uniforme y no varía según la precisión del control/medición del pH. También el consumo de compuesto de calcio y compuesto de aluminio es sustancialmente óptimo en relación con la cantidad de sulfato, calcio y/u otros metales solubles eliminados de las aguas residuales.

En la Figura 7 se ilustra un diagrama de flujo ejemplar de un control del proceso de precipitación de etringita. El proceso de control puede ser un control automático o semiautomático. En un control semiautomático algunas de las fases de control, en particular, el inicio y la finalización del proceso de precipitación pueden realizarse manualmente, por ejemplo, desde la estación de control 64 por un operador. Primero, se suministra una corriente de lodo al tanque del

reactor 10 para una precipitación de etringita (etapa 72). Además, una cantidad estequiométrica, o ligeramente en exceso, de compuesto o material de aluminio que comprende un compuesto de aluminio y una cantidad estequiométrica de compuesto de calcio o un material que comprende compuesto de calcio, típicamente a un pH de 10,5 a 12,5, se suministran al tanque del reactor 10 (etapa 73). El compuesto de calcio 9 en el proceso de precipitación de etringita puede ser lechada de cal (hidróxido de calcio). La solución dentro del tanque del reactor 10 se agita y el proceso de precipitación continúa. Durante el proceso de precipitación, el pH de la solución en el tanque del reactor 10 puede medirse con el sensor de pH 62, y la medición de pH puede introducirse en el controlador 63. El controlador 63 puede comparar el nivel de pH medido con un nivel de pH deseado (etapa 75). El nivel de pH deseado puede ser un nivel de umbral que debe superarse o un intervalo de pH dentro del cual debe estar el pH. El pH de la precipitación se ajusta y controla principalmente en función del equilibrio de calcio en la solución, lo que garantiza que la alimentación del compuesto de calcio sea suficiente en comparación con la necesidad estequiométrica de acuerdo con la reacción de precipitación de etringita (por ejemplo, 2 moles de calcio por 1 mol de sulfato). Normalmente, la concentración de calcio necesaria en el lodo de etringita en el tanque del reactor 10 puede ser de al menos 200 mg/l. En segundo lugar, al mismo tiempo, se puede asegurar que el suministro del compuesto de calcio sea suficiente para permitir que el pH de la solución se ajuste al intervalo deseado, preferiblemente a un intervalo de aproximadamente 10,5 a 12,5. Si el nivel de pH medido no está en el nivel de pH deseado, el controlador 63 puede controlar la válvula de suministro 62 para suministrar una dosis adicional del compuesto de calcio 9 en el tanque del reactor 10 (etapa 76) y se puede repetir la medición del pH (etapa 74). Si el nivel de pH medido está en el nivel de pH deseado, es decir, el proceso ha recibido un estado estable, el procedimiento de control puede volver directamente a la medición de pH 75 sin suministrar ninguna dosis adicional del compuesto de calcio 9 en el tanque del reactor 10. Este tipo de control de pH y ciclo de medición puede continuar manteniendo el proceso en estado estable.

La dosis aditiva del compuesto de calcio suministrado en la etapa puede ser cualquier cantidad pequeña. El tamaño de la dosis de aditivo puede depender de la diferencia entre el pH medido y el pH deseado, y/o puede depender de una constante de tiempo del ciclo de control de pH.

Las técnicas de control descritas en el presente documento pueden implementarse por diversos medios. Por ejemplo, estas técnicas pueden implementarse en hardware (uno o más dispositivos), firmware (uno o más dispositivos), software (uno o más módulos), o combinaciones de los mismos. Para un firmware o software, la implementación puede ser a través de módulos (por ejemplo, procedimientos, funciones, etcétera) que realizan las funciones descritas en el presente documento. Los códigos de software pueden almacenarse en cualquier medio(s) de almacenamiento de datos o unidad(es) de memoria legibles por el procesador/ordenador adecuados y ejecutarse por uno o más procesadores. El medio de almacenamiento de datos o la unidad de memoria pueden implementarse dentro del procesador o fuera del mismo, en cuyo caso se puede acoplar comunicativamente al procesador a través de diversos medios como se conoce en la técnica. Además, los componentes de los sistemas descritos en el presente documento pueden reorganizarse y/o complementarse con componentes adicionales para facilitar el logro de los diversos aspectos, metas, ventajas, etc., descritos con respecto al mismo, y no están limitados a las configuraciones precisas establecidas en una figura dada, como apreciará un experto en la materia.

40 Ejemplos

Ejemplo 1

Se probaron varios compuestos químicos de aluminio para la precipitación de etringita para evaluar la eficacia de estos compuestos químicos. Todos los compuestos se probaron en condiciones similares y el aluminato de sodio también se probó para agua de mina real. La Figura 3 muestra los compuestos químicos de aluminio probados y el nivel de sulfato alcanzado con diferentes compuestos químicos después de 60 minutos de precipitación. Como la filosofía de dosificación para diferentes compuestos químicos de aluminio es la misma, la Figura 3 también muestra la dosis relativa de aluminio requerida para lograr la concentración de sulfato. Para todos los ensayos, las condiciones de prueba fueron similares y la dosis de aluminio añadida se correspondía con el requisito teórico de aluminio para precipitar todo el sulfato como etringita. Por lo tanto, la cantidad molar añadida de aluminio fue la misma para todos los ensayos, pero la cantidad de compuestos químicos añadidos varió de acuerdo con el contenido de aluminio del compuesto químico. Parte de las diferencias obtenidas en la dosificación se explican por el hecho de que algunos de los compuestos químicos eran poco solubles en las condiciones de ensayo, lo que limita la disponibilidad de aluminio para la precipitación de etringita.

La Figura 4 muestra ejemplos de cinéticas de eliminación de sulfato en ensayos de precipitación de etringita cuando se usan diversos compuestos químicos de aluminio. Todos los compuestos se probaron en condiciones similares y el aluminato de sodio también se probó para agua de mina real. Para todos los ensayos, las condiciones de prueba fueron similares y la dosis de aluminio añadida se correspondía con el requisito teórico de aluminio para precipitar todo el sulfato como etringita. Por lo tanto, la cantidad molar añadida de aluminio fue la misma para todos los ensayos, pero la cantidad de compuestos químicos añadidos varió de acuerdo con el contenido de aluminio del compuesto químico. Para la precipitación de etringita 15 minutos fue un tiempo de retención suficiente, pero la precipitación más larga mejoró la eliminación de sulfato y la formación de precipitado.

65 Ejemplo 2

Tal como se describe en la descripción de la invención, la selección de la vía de procesamiento depende de la producción de yeso diseñada en la etapa de precipitación de yeso (a) en comparación con la cantidad estequiométrica diseñada de la producción de etringita en la etapa de precipitación de etringita posterior (b). Si la cantidad de sólidos de yeso precipitados en la etapa de precipitación de yeso es > 10% en peso de la cantidad estequiométrica diseñada de sólidos de etringita precipitados en la etapa de precipitación de etringita, puede ser beneficiosa una etapa opcional de separación de sólidos de yeso. La separación es entonces beneficiosa para evitar aumentar el consumo de compuestos de aluminio causado por la redisolución del yeso causada por la disminución del nivel de sulfato. Si la cantidad de sólidos de yeso precipitados en la etapa de precipitación de yeso es menor o igual al 10% en peso de la cantidad estequiométrica diseñada de sólidos de etringita precipitados en la etapa de precipitación de etringita, entonces normalmente no se utiliza la etapa opcional de separación de sólidos de yeso.

La Tabla 1 muestra un ejemplo de la base de selección del proceso con diferentes niveles de concentración de sulfato de entrada que dan como resultado diferentes cantidades de yeso producido en la etapa de precipitación del yeso. Las producciones de sólidos de yeso y etringita se estiman basándose en las ecuaciones 1 y 2.

Tabla 1. Ejemplo de selección de la ruta del proceso según la producción teórica de yeso en comparación con la producción de etringita

		Caso 1	Caso 2
Flujo de entrada al proceso	m ³ /h	100	100
Concentración de SO ₄ de entrada	mg/l	1700	4000
Concentración de SO ₄ después de la unidad de precipitación de yeso	mg/l	1500	1500
Concentración de SO ₄ después de la unidad de precipitación de etringita	mg/l	300	300
Producción teórica de yeso (CaSO ₄ *2H ₂ O) en la etapa 1	kg/h	35,8	448,1
Producción teórica de etringita [Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ *26 H ₂ O] en la etapa 2	kg/h	522,6	522,6
Proporción de sólidos de yeso/etringita	% en peso	6,4	46,2
Vía del proceso		Opción 1, no se utiliza la separación de yeso. Proporción de yeso/etringita <10 %	Opción 2, se utiliza la separación de yeso. Proporción de yeso/etringita > 10 %

20 Ejemplo 3

La Figura 5 muestra los resultados del trabajo experimental continuo a pequeña escala, en donde los sólidos de yeso no se separaron antes de la etapa de precipitación de etringita. El aumento de la proporción de sólidos de yeso/etringita (% en peso) aumenta el requisito relativo (sobredosis estequiométrica) de compuestos químicos de aluminio.

25 Será obvio para un experto en la materia que, a medida que la tecnología avanza, el concepto inventivo se puede implementar de varias maneras. La invención y sus realizaciones no se limitan a los ejemplos descritos anteriormente, sino que pueden variar dentro del alcance de las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un método para eliminar el sulfato, el calcio y otros metales solubles de aguas residuales que contienen sulfato, cuyo método comprende las siguientes etapas
 - a) una etapa de precipitación de yeso, en donde el agua residual se pone en contacto con un primer compuesto de calcio o un primer material que comprende un compuesto de calcio para producir un primer lodo que contiene yeso,
 - b) una etapa de precipitación de etringita, en donde el primer lodo se pone en contacto con un segundo compuesto de calcio o un segundo material que comprende un segundo compuesto de calcio y un compuesto de aluminio o un material que contiene un compuesto de aluminio, para producir un segundo lodo que contiene etringita y yeso, en donde se realiza una etapa de eliminación de yeso entre las etapas a) y b) si la cantidad de sólidos de yeso precipitados en la etapa de precipitación de yeso a) es más del 10 % en peso de la cantidad estequiométrica diseñada de sólidos de etringita precipitados en la etapa de precipitación de etringita b), o en donde no se realiza ninguna etapa de eliminación de yeso si la cantidad de sólidos de yeso precipitados en la etapa de precipitación de yeso a) es menor o igual al 10 % en peso de la cantidad estequiométrica diseñada de sólidos de etringita precipitados en la etapa de precipitación de etringita b),
 - c) una primera etapa de separación, en donde se realiza una separación sólido-líquido para el segundo lodo que contiene etringita y yeso para separar los sólidos del líquido, produciendo así una primera solución,
 - d) una etapa de neutralización, en donde la primera solución se pone en contacto con un agente carbonatante para neutralizar la primera solución y precipitar el calcio contenido en la primera solución como carbonato de calcio, y
 - 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 en sulfato, calcio y/u otros metales solubles.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde a la etapa de precipitación de yeso a) le sigue una etapa de eliminación de yeso, en la que se realiza una separación sólido-líquido para eliminar el yeso precipitado del primer lodo.
3. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el agua residual es agua de proceso, efluente o agua que contiene sulfato, como el agua de la mina, agua de reciclaje del concentrador o agua de vertido del concentrador.
4. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el primer compuesto de calcio y el segundo compuesto de calcio se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidróxido de calcio, óxido de calcio, carbonato de calcio y una mezcla de los mismos.
5. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el material que contiene compuesto de aluminio se selecciona del grupo que consiste en compuestos de aluminato de calcio, soluciones de aluminato de sodio, sólidos de aluminato de sodio, cementos de aluminato de calcio, cloruros de aluminio, minerales que contienen aluminato activado, tales como el caolín o una mezcla de los mismos.
6. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el compuesto de aluminio se selecciona del grupo que consiste en aluminato de calcio, aluminato de sodio, cloruro de aluminio, cemento de aluminato de calcio, hidróxido de aluminio y caolín ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$), o una mezcla de los mismos.
7. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde 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 de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde en la etapa de precipitación de etringita la proporción molar de Al^{3+}/SO_4^{2-} es aproximadamente de 2:3 a 1:1.
9. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la separación sólido-líquido se realiza por sedimentación, filtración y/o clarificación.
10. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde 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.
11. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde parte o la totalidad de los sólidos separados en la primera etapa de separación se reciclan de vuelta a la etapa de precipitación de yeso y/o la etapa de precipitación de etringita.
12. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde en la etapa de neutralización, el agente carbonatante se selecciona del grupo que consiste en CO_2 , bicarbonato de sodio y carbonato de sodio.

13. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde en la etapa de neutralización, la primera solución se pone en contacto con un alcalino para aumentar la precipitación de calcio.
- 5 14. El método de acuerdo con la reivindicación 13, en donde el alcalino es hidróxido de sodio.
15. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el agua residual comprende tiosales y la agua residual se oxida antes de suministrarla a la etapa de precipitación del yeso.
- 10 16. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el primer compuesto de calcio es hidróxido de calcio.
17. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el segundo compuesto de calcio es hidróxido de calcio.
- 15 18. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el compuesto de aluminio es aluminato de sodio.
19. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 18, que comprende controlar un proceso de precipitación con etringita para eliminar el sulfato, el calcio y otros metales solubles de aguas residuales que contienen sulfato, que comprende suministrar un flujo de lodo en un tanque de reactor para una precipitación de etringita;
- 20 suministrar una cantidad estequiométrica, o ligeramente en exceso, del compuesto de aluminio o del material que comprende un compuesto de aluminio, y una cantidad estequiométrica de compuesto de calcio o un material que
- 25 comprende compuesto de calcio en el tanque del reactor; medir el pH de la solución en el tanque del reactor durante el proceso de precipitación de etringita;
- el suministro de una o más dosis aditivas del compuesto de calcio o del material que comprende el compuesto de calcio en el tanque del reactor si el pH medido no está a un nivel de pH predeterminado, para ajustar el pH de la
- 30 solución hacia el nivel de pH predeterminado; y
- en donde el nivel de pH predeterminado está en un intervalo de aproximadamente 10,5 a aproximadamente 12,5.
20. Un método según la reivindicación 19, en donde un pH del compuesto de calcio o el material que comprende el compuesto de calcio varía preferentemente de aproximadamente 10,5 a aproximadamente 12,5.
- 35 21. Un programa informático que comprende un código de programa para realizar cualquiera de los métodos de acuerdo con las reivindicaciones 19-20, cuando el programa se ejecuta en uno o más ordenadores o procesadores.

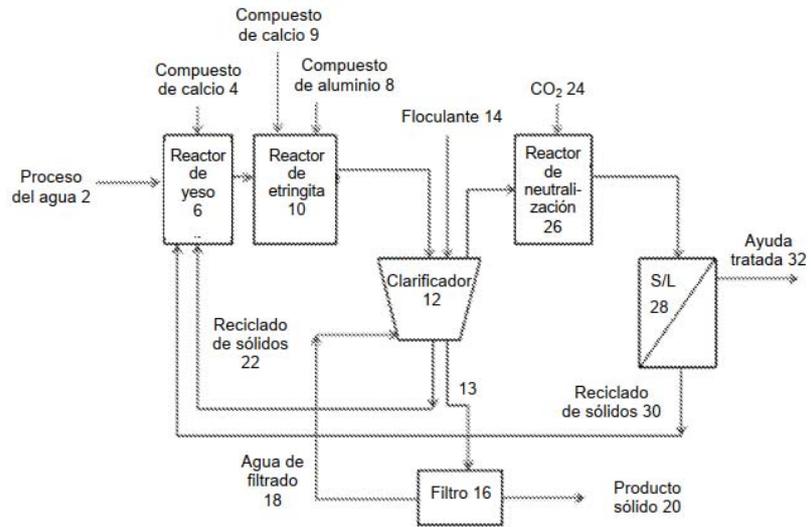


Figura 1. Diagrama de flujo del proceso de etringita (opción 1 para carga de sulfato "baja", solo un clarificador)

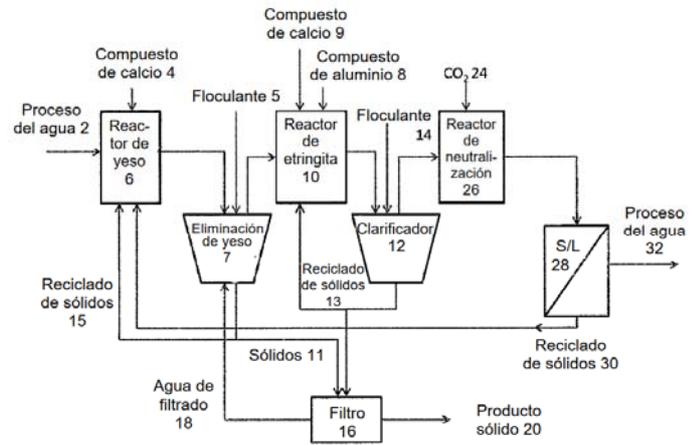


Figura 2. Diagrama de flujo del proceso de etringita (opción 2 para carga de sulfato "alta", uso de dos clarificadores)

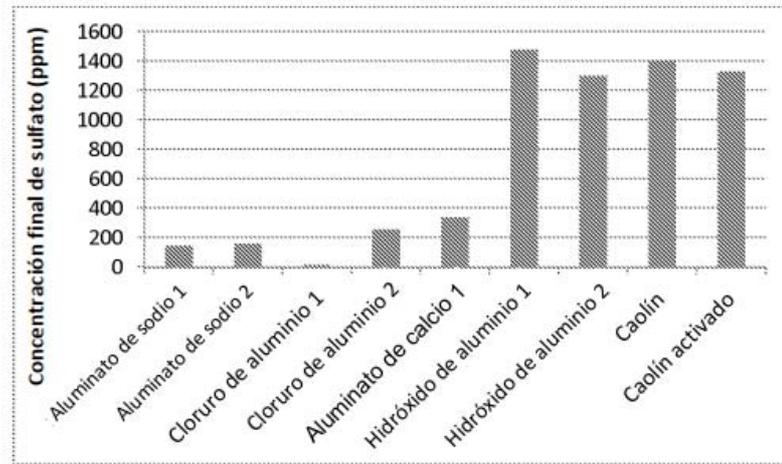


Figura 3. Resultados de la eliminación de sulfato en la precipitación de etringita usando diferentes compuestos químicos de aluminio cuando la concentración inicial de sulfato era 1700 ppm.

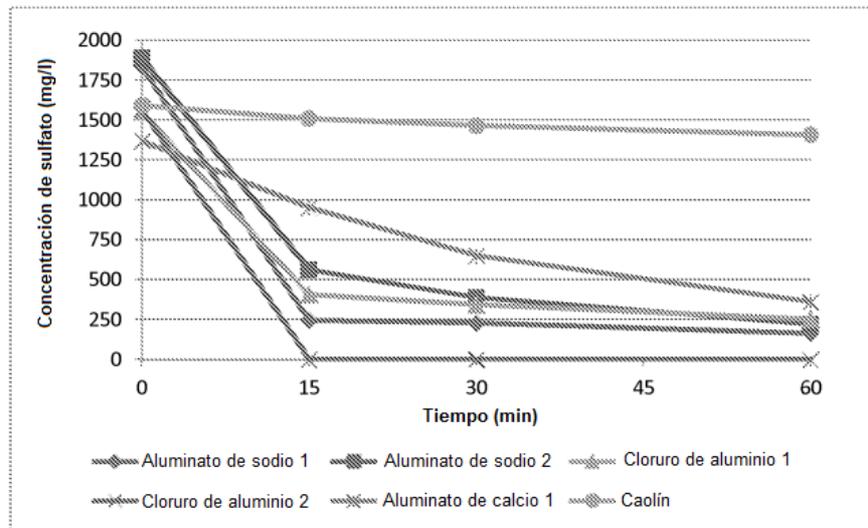


Figura 4. Cinética de precipitación de sulfato de etringita cuando se usan varios compuestos químicos de aluminio.

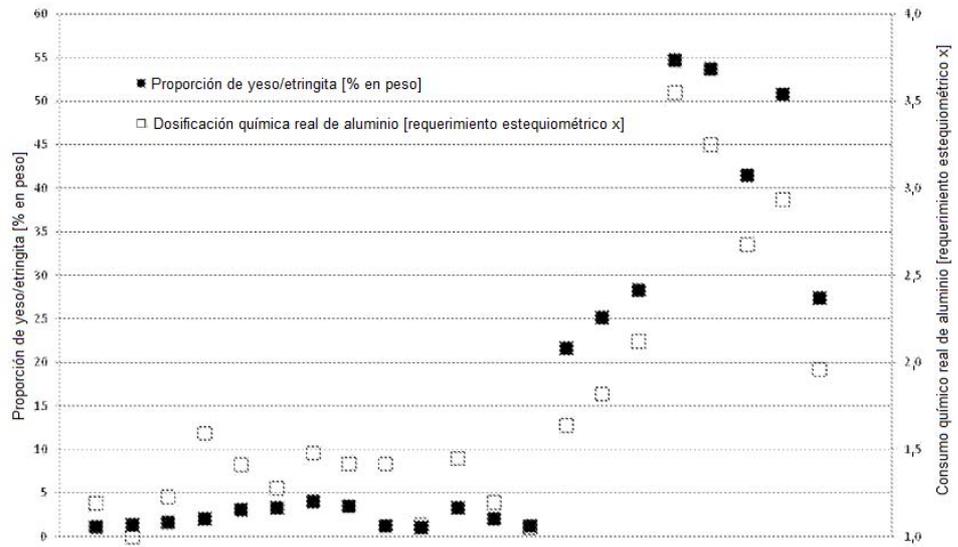


Figura 5. Dependencia de la dosificación química de aluminio requerida en relación con la proporción de sólidos de yeso/etringita (% en peso) en la etapa de precipitación de etringita.

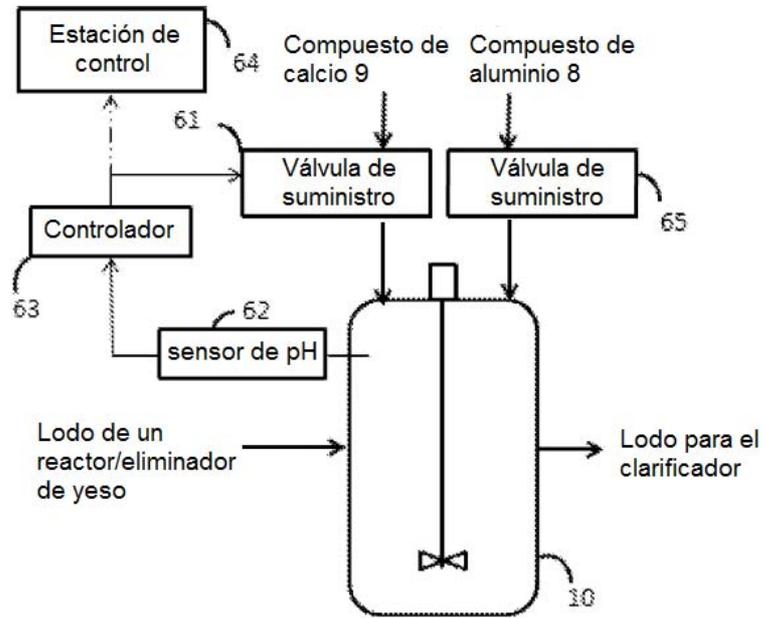


Figura 6

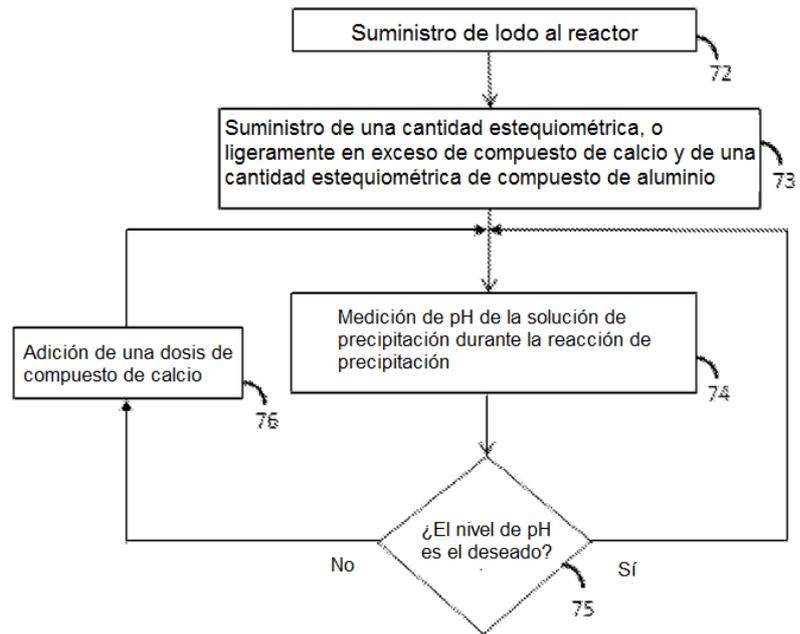


Figura 7