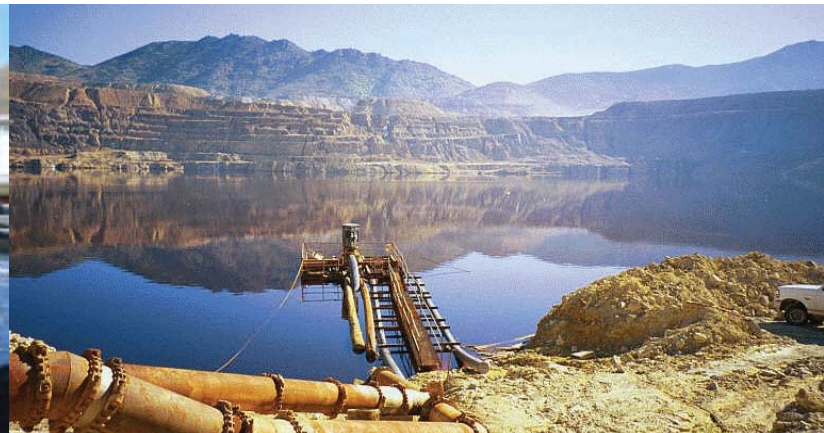


Remoción de sulfato con Sulf-IX™



BioteQ ofrece soluciones para tratamiento de agua en:

- Drenaje Ácido de Minas
- Acatamiento de normas de sulfato
- Efluentes industriales
- Corrientes de purga metalúrgica y procesamiento mineral
- Agua freática y drenaje superficial contaminados

Las ventajas de la solución Sulf-IX™ de BioteQ:

- Remoción de sulfato para cumplimiento con los reglamentos de calidad del agua.
- Menos caro tanto en el capital inicial como en los costos operativos continuos.
- Producción de yeso y agua limpios únicamente; no existen productos residuales adicionales que requieran más etapas de proceso ó eliminación especial. Por consiguiente la recuperación de agua limpia es muy alta.
- Maneja la presencia de sólidos debido a su química robusta.
- Consume menos energía que otras tecnologías alternativas.
- Maneja de manera eficaz los problemas de incrustaciones, en particular en lo que se refiere al tratamiento de efluentes de plantas de cal.

Remoción de sulfato por tratamiento de aguas

BioteQ ha desarrollado el proceso Sulf-IX™ utilizando tecnología de intercambio iónico para realizar la remoción de sulfato de las aguas residuales y efluentes de proceso a fin de cumplir con nuevos reglamentos correspondientes al sulfato. El proceso emplea resinas catiónicas y aniónicas para realizar la remoción de calcio y sulfato, y utiliza reactivos de bajo costo – ácido sulfúrico y cal – para la regeneración de las resinas. Los productos del proceso Sulf-IX™ consisten en agua limpia y yeso limpio.

El proceso Sulf-IX™ ofrece ventajas técnicas significativas en comparación con otras tecnologías disponibles, convirtiéndolo en un método rentable para la remoción de sulfato.

El sulfato en los efluentes mineros

La industria de explotación minera, de procesamiento mineral y de producción de metales a menudo genera corrientes de aguas residuales que contienen concentraciones elevadas de metales tales como cobre, zinc, cadmio, plomo, manganeso, níquel, hierro, aluminio y magnesio. Estos metales pueden encontrarse presentes en soluciones de lixiviación, las cuales pueden necesitar tratamiento antes de su eliminación ó reciclado en un determinado proceso metalúrgico, ó en el drenaje de la mina a causa de reacciones naturales que ocurren dentro de las pilas de reservas minerales y de relaves. Esta última fuente de agua contaminada es a menudo llamada drenaje ácido de mina, conocido también como drenaje ácido de roca, y constituye una de las cuestiones ambientales más críticas que debe afrontar la industria en el ámbito mundial.

Una de las características de estas aguas residuales consiste en que los cationes de los metales casi siempre se encuentran balanceados por el anión de sulfato (SO_4^{2-}). Esto se debe a que la mayor parte de los metales se extraen de cuerpos que contienen minerales que a su vez contienen átomos de azufre que se oxidan a sulfato durante el proceso de extracción del metal ó debido a procesos naturales de oxidación que ocurren en la roca estéril y en los relaves. Además, los reactivos que contienen azufre tales como H_2SO_4 a menudo se agregan al proceso de extracción de los metales. Por ejemplo, la extracción de cobre por medio de la lixiviación con ácido sulfúrico es ampliamente practicada a gran escala en diversos países. La extracción de 1 kg de cobre puede dar como resultado la adición de hasta 3 kg de sulfato ó a veces más. Por consiguiente, grandes cantidades de sulfato se encuentran presentes típicamente en la extracción minera y de metales así como en las aguas residuales de refinado.



“Grandes cantidades de sulfato se encuentran presentes típicamente en la extracción minera y de metales así como en las aguas residuales de refinado”

La necesaria remoción del sulfato del agua

Históricamente el sulfato en agua no ha sido sujeto a reglamentación en forma general. Sin embargo, conforme aumenta la concientización respecto a la naturaleza limitada de los recursos acuáticos globales, y que los mismos se encuentran en disminución a medida que aumenta la población y se eleva el consumo, han comenzado a imponerse reglamentos más estrictos respecto a la calidad del agua a fin de permitir su reutilización ó su eliminación segura en el medio ambiente. En lo que concierne al sulfato, ésto ha significado la inclusión de reglamentos para la calidad del agua en varias jurisdicciones a nivel mundial con el objeto de responder ante la necesidad de proteger la salud humana, de los animales domésticos, la agricultura, y la flora y fauna del medio ambiente.

Por ejemplo, Chile cambió sus reglamentos recientemente respecto a la descarga de aguas que contienen sulfato, limitando el contenido de sulfato a 250 mg/L para el riego, 500 mg/L para descargas en aguas subterráneas, y 1,000 mg/L para descargas en aguas superficiales. En otras partes del mundo, incluyendo a Europa, Canadá, EU y Australia, ya se han planteado ó ya se encuentran establecidos reglamentos similares.

El sulfato no es tóxico para los seres humanos, excepto en concentraciones sumamente elevadas de poca probabilidad de ocurrencia en general, pero transmite sabor y olor en concentraciones bajas y puede causar problemas digestivos en concentraciones no poco comunes aguas abajo de operaciones mineras e industriales. Para los animales domésticos y silvestres, el consumo de agua con contenido de sulfato puede causar enfermedades similares. Las concentraciones moderadas de sulfato en aguas para riego pueden reducir el rendimiento de los cultivos. A una escala más amplia, la exposición continua a las aguas con contenido de sulfato y que causan una salinidad creciente, puede tener un efecto adverso en los procesos químicos y biológicos que son esenciales para la salud de suelos, lagos, ríos, humedales y estuarios.

Además de las inquietudes ambientales, el sulfato, en particular como sulfato de calcio, puede causar problemas en las aguas de proceso debido a la incrustación en calentadores, intercambiadores de calor, tanques agitados, bombas, tuberías, y demás equipo de procesamiento. El no atender el problema del sulfato puede elevar los costos de manera significativa debido a una menor capacidad volumétrica, la reducción del desempeño metalúrgico, el aumento en el tiempo de paralización por desincrustación mecánica y las averías prematuras del equipo.

Requisitos de tecnologías de remoción de sulfato aplicados a los efluentes mineros

El requisito principal de cualquier proceso para realizar la remoción de sulfato del agua consiste en que sea capaz de acatar los límites reglamentarios establecidos. Tradicionalmente, la remoción de metales y la acidez relacionada a los mismos de las aguas residuales se ha llevado a cabo típicamente por precipitación y neutralización mediante la adición de cal, normalmente como hidróxido de calcio. La reacción con la cal retira los metales por precipitación como hidróxidos y causa también la remoción del sulfato como yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). No obstante, el efluente de las plantas de cal siempre contendrá sulfato soluble, generalmente en el rango de 1,600 – 1,800 mg/L, debido a la solubilidad del yeso. Por consiguiente, las plantas de cal no pueden producir efluentes con una concentración de menos de 1,600 mg/L, muy por encima de los valores reglamentarios correspondientes al sulfato.



El proceso Sulf-IX™ produce agua limpia que puede ser descargada en el medio ambiente

Para que la tecnología de remoción de sulfato pueda ser aplicada con éxito a efluentes mineros en gran escala, no sólo debe ser capaz de lograr la remoción del sulfato hasta las concentraciones reglamentarias, sino que también debe cumplir con los siguientes criterios:

- Poder realizar la remoción del sulfato de las aguas residuales supersaturadas con CaSO_4 , presentando por tanto un extremadamente alto potencial de causar incrustaciones. Las tecnologías deben aportar un manejo eficaz de la formación de incrustaciones
- Tratar de manera eficaz con sólidos ya sea que se encuentren presentes en la alimentación (CaCO_3 no reaccionado, CaSO_4 u otros sólidos suspendidos) ó que se estén formando durante el proceso de remoción del sulfato
- Producir subproductos de bajo costo de eliminación ó que puedan ser reciclados, lo que significa que deben ser no peligrosos/no tóxicos y de relativamente bajo volumen
- Debe ser un proceso de bajo costo, en lo que se refiere tanto a los costos de capital como a los de operación
- Ha de ser ampliamente aplicable de manera que permita su fácil transferencia de un sitio a otro, es decir, no debe depender de condiciones locales especiales
- Debe ser capaz de manejar grandes flujos hidráulicos, comunes en las aplicaciones mineras
- Emplear química y física simples y robustas para la remoción de sulfato a fin de reducir al mínimo los trastornos de procesamiento, y reducir el monitoreo del proceso así como los costos de supervisión laboral
- A menudo la remoción parcial de sulfato de aproximadamente 1,800 a 250 mg/L es todo lo necesario.

“El requisito principal de cualquier proceso para realizar la remoción de sulfato del agua consiste en que sea capaz de acatar los límites reglamentarios establecidos.”

Tecnologías para la remoción de sulfato

Existen diversas tecnologías que se encuentran ya sea disponibles comercialmente ó se promueven como capaces de realizar la remoción del sulfato. Entre ellas se encuentran las siguientes:

- Tecnologías de membranas, tales como la de ósmosis inversa
- Procesos basados en la formación “ettringite” (SAVMIN y CESR)
- Reducción biológica de sulfato (activa y pasiva)
- Precipitación con bario

BioteQ ha desarrollado el proceso Sulf-IX™, basado en el intercambio iónico. El proceso Sulf-IX™ es el único método que satisface todos los requisitos para la remoción de sulfato en los efluentes mineros, como se indica a continuación:

- La única corriente residual que genera el proceso Sulf-IX™ consiste en sólidos de yeso, los cuales no son tóxicos ni peligrosos, son de bajo volumen, y pueden de hecho reutilizarse en la manufactura de materiales de construcción de bajo costo tales como la tabla roca, y/ó en ciertos tipos de productos a base de concreto prefabricado, y como aditivo de fertilizantes.
- El proceso cuenta con una química robusta basada en resinas de bajo costo y comercialmente disponibles (del tipo de suavizantes de agua) en una relativamente amplia gama de temperaturas.
- El proceso puede manejar bien la presencia de sólidos gracias al singular diseño del reactor de los contactores de intercambio iónico que ofrece BioteQ.
- Bajo costo de operación, principalmente debido al uso de cal y ácido sulfúrico como los dos reactivos primarios que se consumen en el proceso, en comparación con los reactivos de carbonato de sodio anhidro y de donante de electrones necesarios en los procesos de remoción de sulfato por membranas y biológica, respectivamente

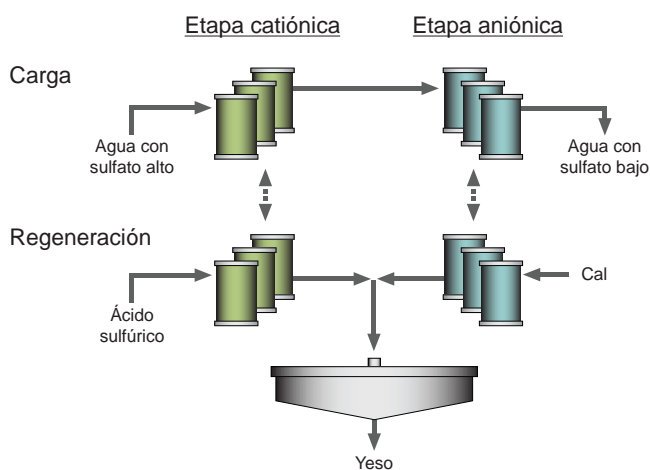
- Los costos de operación son bajos también gracias a un menor consumo de energía en comparación con los procesos de membranas y de reducción biológica del sulfato
- Bajo costo de capital en comparación con los procesos de membranas y de reducción biológica del sulfato
- Sulf-IX™ cuenta con un medio más eficaz para atender las incrustaciones en comparación con los procesos de membranas
- El intercambio iónico es un método ideal para la remoción parcial de sulfato ya que la transferencia de masa es rápida y la gradiente de potencial/equilibrio es alta en concentraciones de sulfato de más de 100 mg/L. La ‘fuga’ de electrones que se percibe típicamente como un aspecto negativo del intercambio iónico en la mayoría de las aplicaciones de tratamiento de aguas es aceptable y se traduce en la reducción de los costos.
- Además, la recuperación de agua en el proceso Sulf-IX™ es alta, al contrario de lo que sucede con las tecnologías de membranas, en las cuales se genera un volumen importante de aguas residuales, mismas que contienen altas concentraciones de sulfato y de otros iones. Estas aguas residuales pueden resultar difíciles de eliminar ó pueden requerir procesamiento adicional a un alto costo, como en el caso de la evaporación y la cristalización para el tratamiento final.

“El proceso Sulf-IX™ es el único método que satisface todos los requisitos para la remoción de sulfato en los efluentes mineros”

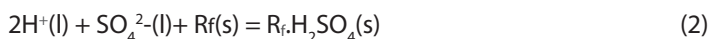
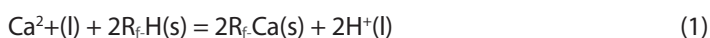
El proceso Sulf-IX™

El proceso de intercambio iónico Sulf-IX™ de Bioteq consiste en dos etapas que utilizan dos distintas resinas para lograr la desmineralización de la alimentación mediante la remoción de iones de calcio y sulfato (Ca^{2+} y SO_4^{2-}) del agua. Las resinas son regeneradas mediante el uso de reactivos de bajo costo, ácido sulfúrico y cal, de manera que los únicos productos del proceso son agua que puede ser descargada o reutilizada, y un producto de yeso sólido que puede también tener valor, dependiendo del potencial del mercado local. La Figura 1 muestra un diagrama simple del proceso.

Figura 1: Diagrama simple del proceso Sulf-IX™

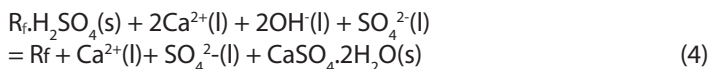
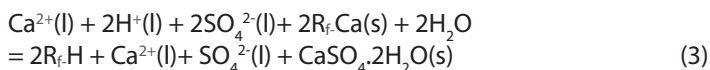


El proceso resulta especialmente adecuado para la remoción de sulfato en el efluente de plantas de cal, pero es aplicable además en el tratamiento de cualquier corriente de proceso ó de aguas residuales altas en Sólidos Totales Disueltos y dureza Ca/Mg. El ciclo completo del proceso incluye carga de resinas, regeneración y enjuague. El agua de alimentación pasa primero por una serie de contactores que contienen resina de intercambio catiónico para realizar la remoción de calcio y magnesio principalmente, mediante la carga de cationes en la resina, y luego por contactores que contienen resina de intercambio aniónico para lograr la remoción del sulfato (ecuaciones 1 y 2).



en las que (s) y (l) representan las fases sólida y líquida, respectivamente, y R_f representa los grupos funcionales de resinas.

Las resinas de intercambio iónico cuentan con capacidades finitas para realizar la remoción de iones del agua de alimentación y por tanto deben someterse a regeneración periódica (ecuaciones 3 y 4).



Como puede observarse en la reacción (3), el ácido sulfúrico es utilizado para la regeneración de resinas catiónicas. El yeso dihidratado sólido formado durante la regeneración es separado de la solución regeneradora agotada en un clarificador y, tras la adición de H_2SO_4 , la solución regeneradora 'recobrada' se recicla en 100% en la regeneración de resina en los ciclos de resina subsiguientes. De manera similar, la reacción (4) indica que la cal se utiliza para la regeneración

“El proceso resulta especialmente adecuado para la remoción de sulfato en el efluente de plantas de cal”

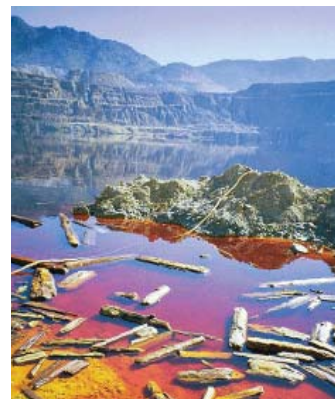
de la resina aniónica, siendo el yeso formado y separado en un clarificador. Después de la adición de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, la solución regeneradora 'recobrada' es reciclada en 100% en la regeneración de resina de los ciclos de resina subsiguientes.

Inicialmente el proceso se basó en la tecnología GYP-CIX desarrollada en Sudáfrica, la cual emplea también ácido sulfúrico y cal para la regeneración de resinas. Sin embargo, el proceso Sulf-IX™ supera dificultades del método GYP-CIX relacionadas a una flexibilidad limitada del proceso en cuanto a química de alimentación variable, arrastre mecánico del yeso en la etapa de regeneración, y limitaciones respecto a la remoción de sulfato cuando existe presencia de magnesio en concentraciones importantes en el agua de alimentación. Éstos y otros desarrollos del proceso han dado como resultado una reducción significativa en los costos estimados de construcción y operación de plantas comerciales.

Las estimaciones que se han realizado respecto a diversas aplicaciones potenciales indican que los costos de operación para reducir la concentración de sulfato en el efluente de plantas de cal típicas a menos de 500 mg/L serán significativamente más bajos que los de otras tecnologías competidoras.

El magnesio, en caso de encontrarse presente, también puede cargarse en la resina catiónica, pero su remoción es mucho más baja que la del calcio debido a la alta solubilidad del sulfato de magnesio en relación con el sulfato de calcio y por tanto puede llegar a acumularse en el circuito de regeneración de resina catiónica. En tal caso, es necesario tratar una purga del circuito de regeneración catiónica a fin de lograr la remoción del magnesio en el circuito, y ello forma parte de la tecnología Sulf-IX™.

“Las estimaciones que se han realizado indican que los costos de operación para reducir la concentración de sulfato serán significativamente más bajos que los de otras tecnologías competidoras”



Bioteq ha llevado a cabo un programa piloto del proceso Sulf-IX™ en Estados Unidos, Canadá y Chile, y actualmente trabaja en proyectos de reducción de sulfato con diversas empresas en varias partes del mundo. La primera planta de demostración Sulf-IX™ a escala comercial (>25 m³/h) se encuentra en construcción en 2010 con una empresa minera mayor en una mina de EU.

La solución de Tratamiento Total de Aguas de BioteQ

La tecnología Sulf-IX™ puede integrarse también con las tecnologías comerciales BioSulphide® y ChemSulphide® de BioteQ, así como con la neutralización por cal, en lo que la compañía ha denominado como el concepto de Tratamiento Total de Aguas. En muchas minas y otros sitios industriales, las corrientes de aguas residuales y de procesos contienen metales y sulfato cuya remoción debe realizarse para permitir la descarga de un efluente final que cumpla con los reglamentos correspondientes tanto a los metales como al sulfato. La Figura 2 que aparece más abajo muestra el tratamiento total de aguas. Mediante la integración de estas tres tecnologías, los efluentes mineros pueden ser tratados para llevar a cabo la remoción de todos los componentes reglamentados de las aguas contaminadas con el potencial de no generar productos residuales sólidos ó líquidos que requieran tratamiento adicional ó almacenamiento a largo plazo.

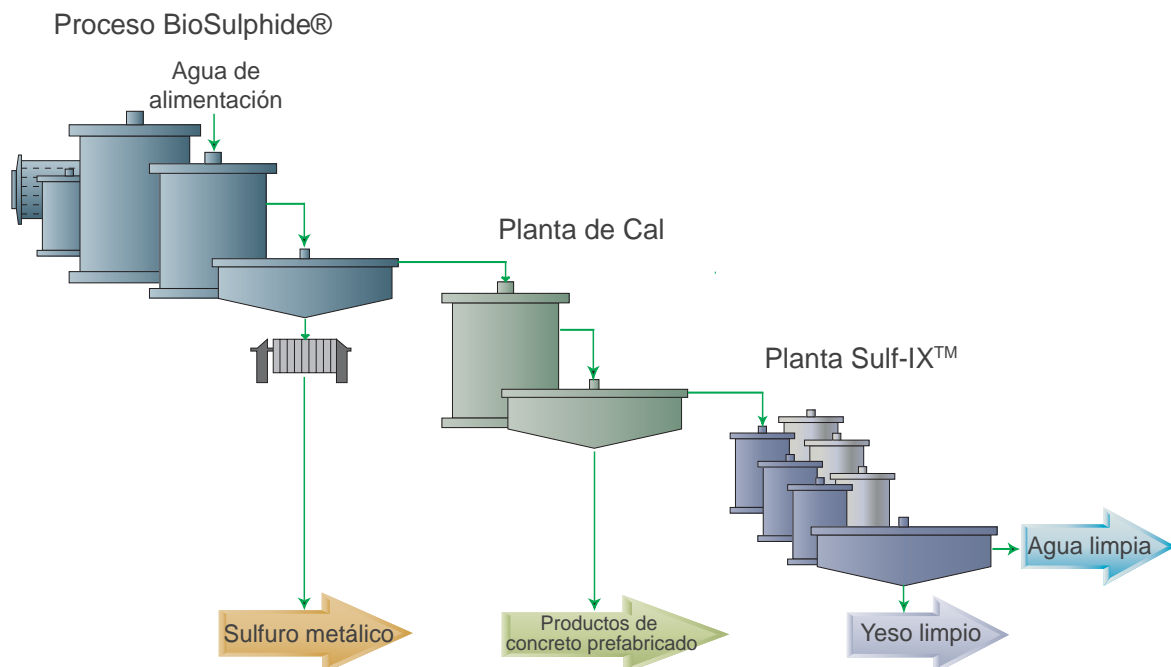
El agua contaminada sería tratada primero utilizando el proceso BioSulphide® ó el proceso ChemSulphide® para retirar y recuperar de manera selectiva metales tales como el cobre, níquel, cobalto y zinc en forma de productos de sulfuro metálico comercializables y de alta ley. Como ya lo han demostrado las plantas comerciales de BioteQ, si las concentraciones de metales son lo suficientemente altas en la alimentación, esta etapa inicial de tratamiento puede lograr un rápido repago del

capital y una operación rentable continua, además de poder compensar en forma significativa los costos de las dos etapas de tratamiento subsiguientes.

El efluente de la planta BioSulphide® podría entonces pasar a una planta de cal convencional para la remoción de los metales restantes, tales como el hierro y el aluminio, al igual que reducir la concentración del sulfato hasta 1,600 – 1,800 mg/L. Ya que la remoción de los metales pesados puede llevarse a cabo en el proceso BioSulphide® corriente arriba, el lodo generado en la planta de cal se encontraría esencialmente libre de metales tóxicos y, por lo tanto, podría considerarse su uso como material de relleno para materiales de construcción de concreto prefabricado.

Por último, el proceso Sulf-IX™ podría emplearse para la remoción de sulfato del efluente de la planta de cal hasta reducirlo a la concentración reglamentaria. Debido a que prácticamente todos los demás componentes ya habrían sido retirados del agua, los productos del proceso Sulf-IX™ consistirían en yeso limpio, mismo que podría utilizarse como suplemento agrícola ó en materiales de construcción, y agua limpia que podría constituir una fuente de ingresos con fines residenciales, industriales, o agrícolas.

Figura 2: El concepto de Tratamiento Total de Agua – tratamiento de los efluentes mineros para producir agua limpia y subproductos de valor agregado



Remoción de sulfato con Sulf-IX™



Contáctenos para un análisis de sus
alternativas de tratamiento de aguas

Brad Marchant

Director General
bmarshall@bioteq.ca

Mike Bratty

Gerente de Ingeniería de Desarrollo
mbratty@bioteq.ca

Oscar Lopez

Ingeniero Civil en Química
Diplomado en Evaluación de Proyectos
olopez@bioteq.ca

BioteQ Environmental Technologies Inc.
Suite 1700-355 Burrard St.
Vancouver BC, Canada V6C 2G8
604.685.1243 bioteq@bioteq.ca TSX: BQE