

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 989 972**

51 Int. Cl.:

C02F 3/00 (2013.01)

C02F 3/34 (2013.01)

C02F 1/46 (2013.01)

C02F 101/10 (2006.01)

C02F 103/10 (2006.01)

C02F 103/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.06.2021** **E 21181218 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2024** **EP 4108639**

54 Título: **Procedimiento respetuoso con el medio ambiente para el tratamiento de aguas residuales**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.11.2024

73 Titular/es:

UMICORE (50.0%)
Rue du Marais 31
1000 Brussels, BE y
UNIVERSITEIT GENT (50.0%)

72 Inventor/es:

OSTERMEYER, PIETER;
RABAEY, KORNEEL y
HENNEBEL, TOM

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 989 972 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

Procedimiento respetuoso con el medio ambiente para el tratamiento de aguas residuales

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento de aguas residuales, en particular aguas residuales metalúrgicas y mineras. Estas aguas residuales suelen ser ácidas, ricas en sulfatos, tienen un pH inferior a 5 y contienen una variedad de metales y metaloides.

10 Históricamente, las aguas residuales se han tratado añadiendo CaO o Ca(OH)₂ (cal) a las aguas residuales, lo que resulta en su alcalinización, la eliminación de sulfatos por precipitación en forma de CaSO₄·2H₂O (yeso) y la precipitación de metales en forma de hidróxidos metálicos o, en el caso del arsénico, en forma de Ca₃(AsO₄)₂. Véase Nazari y col., Hydrometallurgy. 174, 258-281, 2017.

15 Además de los altos costes de los consumibles derivados del uso de la cal, era necesario eliminar grandes volúmenes de yeso contaminado con metales, ya que no es adecuado para su reutilización. Además, se pierden metales valiosos y otros compuestos potencialmente útiles, ya que su recuperación de este precipitado es difícil. Si se analizan aún más de cerca los aspectos ambientales de este procedimiento, el tratamiento con cal y la precipitación de hidróxido metálico son cada vez más insuficientes para cumplir con los estrictos estándares ambientales del futuro. Véase Johnson y col., Sci. Total Environ. 338, 3-14, 2005.

20 Se han propuesto biorreactores reductores de sulfato como una alternativa para el tratamiento de aguas residuales que contienen sulfatos y metales, por ejemplo, en los documentos WO2018007297, EP0880475 y EP1578697. En esos casos, las bacterias reducen los sulfatos a sulfuros. Los sulfuros pueden usarse posteriormente para precipitar metales o metaloides. Sin embargo, los biorreactores reductores de sulfato dependen de la adición de un donador de electrones externo, tal como gas hidrógeno o un compuesto orgánico, así como de ácidos y bases para el control del pH. En el caso de aguas residuales ácidas ricas en sulfatos y CO₂ como fuente de carbono, se requiere álcali adicional para mantener un pH circunneutro en el biorreactor.

30 El uso de consumibles no solo aumenta los costes operativos, sino que, en una configuración industrial, también implica la producción, la compra, el almacenamiento in situ, el control de procedimientos y las medidas de seguridad asociadas con estos productos químicos. Si se analizan nuevamente los aspectos ambientales de dichos procedimientos, la adición de álcali aumenta la salinidad y la conductividad de las aguas residuales, lo que puede resultar problemático cuando se destina a su descarga en ambientes de agua dulce o a su reutilización in situ.

35 El documento WO2010002503 describe el uso de un reactor electrobioquímico para la reducción de compuestos objetivo tales como arsénico, selenio, mercurio o nitratos, para cumplir con los criterios de agua potable y vertido. En este sistema, los electrodos se insertan directamente en el reactor, los cuales sirven como donadores de electrones para los microorganismos.

40 Como en el documento WO2010002503, se proponen sistemas electrobioquímicos en Blázquez y col. Water Research, 105, 395-405, 2016, o en Luo y col. Bioresource Technology 167, 462-468, 2014, están limitados por la lenta velocidad de transferencia de electrones y la densidad limitada de microorganismos. Debido a la baja densidad de corriente alcanzada y las tasas de reducción (menos de 5 g de sulfato por día por litro de biorreactor), estas tecnologías requieren reactores excesivamente grandes y muchos electrodos, lo que resulta en altos gastos de capital para tratar las aguas residuales metalúrgicas ricas en sulfato.

Por tanto, aún no se ha demostrado que los sistemas electrobioquímicos en general sean capaces de tratar altos caudales de aguas residuales metalúrgicas ricas en sulfato, mientras usan un reactor de tamaño razonable.

50 La presente descripción proporciona un procedimiento, centrado en torno a un biorreactor, que permite una alta tasa de reducción específica del reactor, al tiempo que evita el uso de reactivos como el álcali. Este resultado se consigue mediante la combinación de un biorreactor con una celda electroquímica externa. Esta combinación es notablemente beneficiosa, ya que el compartimento catódico de la celda electroquímica genera H₂, que es un donante de electrones adecuado para los microorganismos, junto con aniones hidroxilo que permiten lograr el control del pH del biorreactor.

55 No es necesario añadir más consumibles para garantizar un pH óptimo en el biorreactor.

La figura 1 muestra un diagrama de bloques del diagrama de flujo, en donde:

- 60 - A: Biorreactor;
- B: Celda electroquímica, con B1: Cátodo; B2: Compartimento central; B3: Ánodo;
- C: Reactor de extracción (opcional);
- 65 - D: Reactor de eliminación de agua (opcional); y,

ES 2 989 972 T3

- E: Reactor de precipitación de sulfuro (opcional).

La corriente 1 es la alimentación de aguas residuales al procedimiento. Las aguas residuales pueden alimentarse opcionalmente como corriente 1' y someterse a una precipitación previa con sulfuro. Las corrientes 11 y 12 forman un primer bucle de recirculación L1. La corriente de purga 11' es la corriente de salida, que alimenta preferiblemente un segundo circuito de recirculación L2, que está formado por las corrientes 21 y 22. La corriente de purga 21' se convierte entonces en la corriente de salida preferida. La corriente 22' es esencialmente agua del reactor de eliminación de agua.

Cuando no se realizan las etapas opcionales de uso de un reactor de separación (C) o de uso de un reactor de eliminación de agua (D), el circuito de recirculación (L2) se cierra evitando cualquier reactor faltante.

La corriente 31 es una solución acuosa ácida alimentada al compartimento anódico (B3) de la celda electroquímica (B). Una vez en funcionamiento, solo es necesario añadir agua para compensar su electrólisis, por lo que los protones migran al compartimento central y el oxígeno se desarrolla en forma de gas.

La sinergia de la combinación de biorreactor y celda electroquímica se demuestra en las siguientes realizaciones.

La figura 2 está relacionada con la dinámica del procedimiento ilustrado en el ejemplo 1, que muestra la evolución de parámetros importantes del procedimiento:

- I: Corriente en mA a través de la celda electroquímica (B);
- II: pH en el primer circuito de recirculación (corrientes 11, 12, 11'), respectivamente, en el biorreactor (A);
- III: pH de las aguas residuales o de la alimentación del procedimiento (corriente 1); y,
- IV: pH en el segundo circuito de recirculación o salida del procedimiento (corrientes 21, 22, 21').

Una primera realización se refiere a un procedimiento para el tratamiento de aguas residuales (1) que contienen sales de sulfato de cationes susceptibles de formar sulfuros solubles, que comprende las etapas de:

- proporcionar un biorreactor (A) adecuado para la reducción de sulfatos a sulfuros;
- proporcionar una celda electroquímica (B) a través de la cual pasa una corriente, que tiene un compartimento central (B2) conectado mediante membranas de intercambio catiónico a un compartimento catódico adyacente (B1) y a un compartimento anódico adyacente (B3), generando así H₂ en el compartimento catódico y O₂ en el compartimento anódico;
- hacer pasar una solución acuosa portadora de cationes (21) a través del compartimento central (B2);
- proporcionar una solución acuosa ácida (31) en el compartimento anódico (B3);
- hacer circular una solución sulfídica (11, 12) en un primer circuito (L1) a lo largo de una trayectoria que pasa a través del biorreactor (A) y el compartimento catódico (B1), por lo que el pH de la solución se mantiene entre 6 y 9 ajustando la corriente a través de la celda electroquímica(B);
- añadir las aguas residuales (1) al primer circuito a un caudal establecido; y,
- purgar una parte menor (11') de la solución del primer circuito (L1) a una velocidad correspondiente al caudal de alimentación de las aguas residuales (1).

Los cationes susceptibles de formar sulfuros solubles son, por ejemplo, los de la lista que comprende Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ y NH₄⁺.

El uso de un biorreactor en este contexto implica que se proporcionan un donador de electrones y una fuente de carbono, junto con la selección de un pH y una temperatura adecuados. Dichas condiciones dependen de la elección precisa de los microorganismos, de acuerdo con el conocimiento general del experto en la materia. Un pH entre 6 y 9 es generalmente apropiado, se prefiere un pH entre 7,5 y 8,5, al igual que una temperatura alrededor de la temperatura ambiente normal.

La celda electroquímica (B) comprende un compartimento catódico (B1), un compartimento central (B2) y un compartimento anódico (B3); los compartimentos adyacentes están conectados por membranas de intercambio catiónico. El compartimento anódico (B3) contiene una solución acuosa ácida. Se generan O₂ y H⁺, a una velocidad acorde con la corriente que pasa a través de la celda. El O₂ puede recuperarse para otros usos.

Debido a la corriente eléctrica a través de la celda electroquímica (B), el H⁺ migra desde el compartimento anódico (B3) al compartimento central (B2) a través de una primera membrana de intercambio catiónico. El compartimento central (B2) se acidifica de este modo. Al mismo tiempo, los cationes solubles migran desde el compartimento central

(B2) al compartimento catódico (B1) a través de una segunda membrana de intercambio catiónico. El compartimento catódico (B1), que contiene la solución sulfídica recirculante del biorreactor (A), se basicifica de este modo.

La basicificación es útil para compensar las reacciones generalmente acidificantes que tienen lugar en el biorreactor (A). Esta es una característica clave de la invención: el pH del biorreactor, que tiende a acidificarse, se controla mediante la modulación de la corriente a través de la celda electroquímica (B). Por tanto, no hay necesidad de añadir reactivos tales como NaOH, como se hace convencionalmente. Por tanto, esta característica reduce la cantidad de sales a descargar.

La presencia de cationes susceptibles de formar sulfuros solubles es necesaria para que este mecanismo de basicificación sea efectivo. En ausencia de tales cationes, solo el H^+ migraría desde el compartimento central (B2) al compartimento catódico (B1) a través de la segunda membrana de intercambio catiónico. Esto no tendría el efecto deseado de basicificación de la solución sulfídica recirculante.

Por tanto, la expresión “solución acuosa catiónica” se refiere a soluciones acuosas que contienen al menos una concentración mínima de los cationes mencionados susceptibles de formar sulfuros solubles para garantizar unas condiciones de trabajo adecuadas. El agua pura o el ácido puro, que no contienen ninguno de esos cationes, no tendrían el mismo efecto. La concentración mínima de cationes susceptibles de formar sulfuros solubles depende del pH y la concentración de sulfato de las aguas residuales, de la tasa de reducción alcanzada del biorreactor y de la cantidad de CO_2 agregado al sistema como fuente de carbono. Para determinar experimentalmente la cantidad requerida de cationes, las aguas residuales se pueden analizar en una versión a escala de laboratorio de la planta de tratamiento. Se prefiere una concentración de 20 mmol/l o más.

Una ventaja del primer circuito descrito (L1) es que las aguas residuales (1) se pueden añadir, en principio, en cualquier parte del circuito. Del mismo modo, la purga (11') se puede extraer en cualquier parte del circuito, lo que hace que el sistema sea muy flexible. Esto funciona porque se usa una razón de recirculación relativamente alta, normalmente superior a 10, lo que da como resultado una composición que es esencialmente constante en todo el bucle (L1). En un procedimiento continuo, la solución sulfídica en el primer circuito (L1) también contiene una concentración limitada de sulfatos, que se originan en las aguas residuales (1). La purga (11') debe ser proporcional a la entrada de aguas residuales (1) para evitar la acumulación de solución en el primer circuito.

Una segunda realización se refiere a un procedimiento según el anterior, que comprende las etapas adicionales de:

- hacer circular una solución acuosa portadora de cationes (21, 22) en un segundo circuito (L2) sobre una trayectoria que pasa a través del compartimento central (B2);
- añadir la purga (11') del primer circuito al segundo circuito; y,
- purgar una parte menor (21') de la solución del segundo circuito (L2) a una velocidad correspondiente al caudal de alimentación de las aguas residuales (1).

Por las mismas razones que para el primer bucle (L1), mencionado anteriormente, la entrada y la salida del segundo bucle (L2) pueden estar en cualquier parte del bucle. La purga (21') debe ser proporcional a la entrada de purga (11') y, por tanto, a la entrada de aguas residuales (1) para evitar la acumulación de solución en el segundo circuito (L2). Se supone que el primer circuito (L1), que es alimentado por aguas residuales (1), contiene cationes que tienen sulfuros solubles. El segundo bucle (L2), que se alimenta a través de una purga (11'), contiene los mismos cationes y, por tanto, puede describirse como una “solución acuosa que contiene cationes”.

Cuando el reactor de separación (C) y el reactor de eliminación de agua (D) opcionales están ausentes, el circuito de recirculación (L2) se cierra conectando la corriente (22) directamente a la corriente (21).

Una tercera realización según cualquiera de las realizaciones anteriores se refiere a un procedimiento que comprende la etapa de insertar un reactor de separación (C) en el segundo bucle (L2), para la recuperación de H_2S .

Como la solución acuosa en el segundo circuito (L2) contiene sulfuros en forma de H_2S , puede ser apropiado separar esta solución, obteniendo así una salida empobrecida en sulfuros (21') y H_2S . En este caso, la acidificación en el compartimento central (B2) de la celda electroquímica es beneficiosa, ya que facilita el procedimiento de separación. Además de la acidificación, el procedimiento de separación también puede beneficiarse de una temperatura elevada. Se prefiere un pH inferior a 6; se prefiere una temperatura de más de 40 °C.

Otra realización según cualquiera de las realizaciones anteriores se refiere a un procedimiento que comprende la etapa de insertar un reactor de eliminación de agua (D) en el segundo bucle (L2).

La ventaja de una etapa de eliminación de agua es que se puede aumentar la salinidad del segundo circuito. La concentración de cationes se puede aumentar combinando el tratamiento propuesto con un tratamiento de membrana, como la ultrafiltración, la nanofiltración o la ósmosis inversa. La salmuera o el retenido de este

tratamiento contienen concentraciones elevadas de cationes. Esto permite procesar también corrientes de aguas residuales con menos sales de cationes susceptibles de formar sulfuros solubles.

5 Con la inclusión de un reactor de eliminación de agua (D), la corriente de baja salinidad (22') extrae la mayor parte del agua que entra en el sistema junto con una pequeña parte de las sales, mientras que la purga de alta salinidad (21') extrae la mayor parte de las sales que entran en el sistema y una pequeña parte del agua. Los arroyos (21') y (22') deben ser proporcionales a la sal y el agua de la entrada de aguas residuales (1). Respetar el balance de masa del agua y la sal evitará la acumulación de cualquiera de las dos en el segundo bucle (L2).

10 De nuevo, tanto el reactor de extracción (C) como el reactor de eliminación de agua (D) podrían colocarse en cualquier lugar del segundo circuito (L2), lo que hace que el sistema sea muy flexible.

15 Alternativamente, el reactor de eliminación de agua (D) podría colocarse en línea con la purga (21'), fuera del segundo circuito (L2). Las corrientes de salida comprenderían entonces soluciones separadas con una salinidad alta y baja, respectivamente.

20 Otra realización, según cualquiera de las anteriores, se refiere a un procedimiento que comprende la etapa de rociar el H₂ generado en el compartimento catódico (B1) en el primer circuito (L1). Se prefiere burbujear el H₂ directamente en el biorreactor (A).

Las aguas residuales contienen con frecuencia elementos susceptibles de formar sulfuros insolubles, como por ejemplo los de la lista que comprende Cu, Ni, Fe, As y Hg. Estas aguas residuales pueden entonces someterse útilmente a una purificación preliminar poniéndolas en contacto con sulfuros y, en particular, con H₂S.

25 Por tanto, otra realización se refiere a un procedimiento para el tratamiento de aguas residuales (1') que contienen sales de sulfato de cationes susceptibles de formar sulfuros solubles e insolubles, que comprende las etapas de:

- proporcionar un reactor de precipitación de sulfuro (E);
- 30 - alimentar las aguas residuales (1') al reactor de precipitación de sulfuro (E);
- alimentar H₂S al reactor de precipitación de sulfuros, precipitando así los sulfuros insolubles;
- separar los sulfuros insolubles de las aguas residuales, obteniendo así aguas residuales (1); y,
- 35 - procesar dichas aguas residuales (1) de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores.

Es incluso más ventajoso si este H₂S se origina total o parcialmente en el procedimiento de separación en el reactor de extracción (C), se recircula y, por lo tanto, se usa de manera eficiente en el reactor de precipitación (E).

40 Por tanto, otra realización se refiere a un procedimiento para el tratamiento de aguas residuales (1') que contienen sales de sulfato de cationes susceptibles de formar sulfuros solubles e insolubles, con la condición de que se proporcione un reactor de separación (C), que comprende las etapas de:

- 45 - proporcionar un reactor de precipitación de sulfuro (E);
- alimentar las aguas residuales (1') al reactor de precipitación de sulfuro (E);
- alimentar H₂S recuperado del reactor de separación (C) al reactor de precipitación de sulfuros, precipitando
- 50 así los sulfuros insolubles;
- separar los sulfuros insolubles de las aguas residuales, obteniendo así aguas residuales (1); y,
- procesar dichas aguas residuales (1) según una cualquiera de las realizaciones anteriores.
- 55

60 En otra realización, el exceso de gas H₂S (es decir, H₂S que no participó en la precipitación de sulfuros insolubles) se devuelve desde el reactor de precipitación (E) al reactor de separación (C), cerrando opcionalmente el circuito de gas. Al cerrar el circuito de gas, el H₂S se usa de manera óptima para precipitar metales en el reactor de precipitación (E). Ventajosamente, esto también reduce la cantidad de H₂S para la que se necesita un tratamiento posterior al salir del sistema al final del procedimiento.

65 Si bien también es posible precipitar cationes susceptibles de formar sulfuros insolubles en un biorreactor en sí mismo, es una opción preferida hacer esta precipitación en un reactor de precipitación de sulfuro separado (E). De esta manera, se evita la contaminación del biorreactor, lo que presumiblemente es beneficioso para las bacterias y reduce la necesidad de limpieza y mantenimiento del biorreactor.

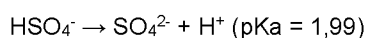
Alternativamente a la separación de sulfuros en forma de H₂S, los sulfuros sobrantes se pueden recuperar mediante oxidación a azufre elemental o precipitación mediante la adición de cloruro de hierro. El azufre elemental resultante o los compuestos que contienen azufre, tales como el sulfuro de hierro, también se pueden recuperar y valorizar.

5 Un biorreactor requiere tanto una fuente de carbono como un donador de electrones. El CO₂ y el H₂ son ejemplos típicos que cumplen estas funciones. Podrían sustituirse por productos alternativos conocidos.

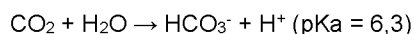
Es necesario controlar el pH en el biorreactor (A). El pH se mide y se compara con un punto de ajuste, y el error se utiliza para modificar la corriente a través de la celda electroquímica (B). Un pH demasiado bajo se puede corregir aumentando la corriente y viceversa.

El control del pH mediante la modulación de la corriente a través de la celda electroquímica (B) es una característica clave de la presente invención. Las aguas residuales entrantes suelen ser muy ácidas y el biorreactor (A) funciona alrededor de un pH de 8. Por tanto, es necesaria una basificación continua.

15 Las aguas residuales liberan protones durante la basificación de acuerdo con:



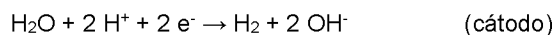
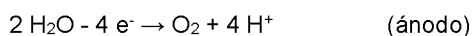
20 El CO₂ agregado para el crecimiento de la bacteria también libera protones según:



La actividad reductora del sulfato consume protones según:



En casos típicos, se liberan más protones de los que se consumen. Por tanto, la solución debe basificarse activamente para alcanzar un pH operativo de aproximadamente 8 en el biorreactor (A). Esto se consigue mediante la celda electroquímica (B), según las reacciones:



Debido a la corriente eléctrica a través de la celda electroquímica (B), los protones migran desde el compartimento anódico (B3) al compartimento central (B2) a través de la membrana. Del mismo modo, los cationes solubles, como el Na⁺, migran desde el compartimento central (B2) al compartimento catódico (B1) a través de la membrana. El cátodo se enriquece en hidróxidos solubles, que están disponibles para basificar el circuito del biorreactor recirculante (L1). No se necesitan reactivos externos.

Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente la invención.

Ejemplo 1

Se prepara un medio sintético de aguas residuales añadiendo 85 ml de 98 % H₂SO₄ (Sigma-Aldrich), 183 mg de KCl (> 99,5 %, Carl-Roth), 74 mg de NH₄Cl (> 99,7 %, Carl-Roth), 33 mg de MgCl₂·6H₂O (> 99 %, Carl-Roth) y 37 mg de CaCl₂·2H₂O (> 99 %, Carl-Roth) a 10 l de agua desmineralizada, para alcanzar la composición según la tabla 1. El fosfato se añade al medio sintético de aguas residuales diluyendo 0,21 ml de H₃PO₄ (85 %, Sigma-Aldrich) en 10 l de agua residual. Los oligoelementos y las vitaminas se preparan y añaden de acuerdo con el DSMZ 141, tal como se utilizan en medios metanogénicos [DSMZ GmbH, DSMZ 141 Methanogenium medium (H₂/CO₂), (2017)]. Antes de su uso, el medio de aguas residuales se almacenó a 4 °C y se burbujeó durante 30 minutos con N₂. El pH de 0,92 se alcanza mediante la adición de gránulos de NaOH (VWR).

El biorreactor se inocula con una mezcla de reductores de sulfato (*Desulfovibrio spp.*, *Desulfomicrobium spp.*), y fermentadores (*Soehngenia spp.*, *Lentimicrobium spp.*). Este inóculo se puede obtener de proveedores de cepas microbianas como la American Type Culture Collection (ATCC), el Instituto Leibniz DSMZ o las colecciones coordinadas belgas de microorganismos (BCCM).

La razón exacta entre los reductores de sulfato y los fermentadores no es crítica y permite un amplio margen, según el sistema. Por ejemplo, si el donador de electrones se cambia de H₂ a melaza, puede preferirse una mayor razón de reductores de sulfato con respecto a fermentadores, tal como 50:50. En el presente ejemplo, se usa una razón de reductores de sulfato con respecto a fermentadores de 80:20.

La configuración se interpreta según el esquema mostrado en la figura 1, sin el reactor de separación de sulfuro (C), la unidad de deshidratación (D) y el reactor de precipitación (E) opcionales. Las aguas residuales se bombean y tratan en

un biorreactor reductor de sulfatos (A) con un caudal de aguas residuales de 365 ml/día mediante una bomba Watson-Marlow 300. Las bolsas de gas llenas de N₂ se conectan a botellas de aguas residuales de 10 l para mantener las condiciones anaeróbicas. Se usa un biorreactor de lecho expandido de flujo ascendente para la reducción del sulfato hidrogenotrófico. El biorreactor consiste en una columna de vidrio de 50 mm de diámetro y 60 cm de altura. El biorreactor se llena con 53 g (peso seco) o 250 ml de carbón activado granular (CalgonCarbon Carbsorb™ 30) como bioportador. Se proporciona un flujo ascendente de 280 ml/h, lo que da como resultado un volumen de lecho expandido de 250 ml. Hay puertos de muestreo en el biorreactor para tomar muestras del carbón activado, la fase gaseosa y el efluente.

El gas hidrógeno se suministra al biorreactor como donador de electrones, generado mediante electrólisis utilizando una celda electroquímica separada o directamente desde un cilindro de gas. El pH se mide con una sonda resistente al sulfuro (HA405-DXK-S8/120, Mettler-Toledo) y se controla mediante un bucle PID que actúa sobre la corriente de la celda electroquímica.

Se utiliza una celda electroquímica de tres compartimentos (B) para mantener un pH estable del reactor de 8 ± 0,15. Se utiliza una malla de acero inoxidable (100 cm²) como cátodo, mientras que como ánodo se utiliza un electrodo a base de titanio (Ti) (Ir MMO) (ánodos especiales de magneto) a base de óxido metálico (Ti) de iridio. Los compartimentos de cátodo y ánodo están separados por membranas de intercambio catiónico (CEM, Membrane International Ultrex CMI-7000). Se usa una fuente de alimentación (TDK-Lambda Z-20-30) para alimentar la celda electroquímica (B), controlada por el bucle PID. El pH del biorreactor (A), el potencial aplicado y la corriente se registran cada 4 s. El líquido del biorreactor, correspondiente a la solución sulfídica (12) del primer circuito (L1), se recircula sobre el compartimento catódico (B1). Cuando el pH del biorreactor (A) cae por debajo de 7,85, el circuito PID aumenta la corriente aplicada, mientras que la corriente disminuye cuando se alcanza un pH de 8,15. El reactor se mantiene a temperatura ambiente, entre 15 y 25 °C.

El efluente del biorreactor, correspondiente a la purga (11') del primer circuito (L1), es rico en sulfuros y está empobrecido en sulfato. Se recoge en una botella Schott de cuello múltiple de 1 l. El efluente del biorreactor se recircula desde la botella de 1 l sobre el compartimento central (B2) de la celda electroquímica (B). Los cationes se extraen de este compartimento central (B2) a través del compartimento catódico (B1) y los devuelven al biorreactor (A). Estos cationes son reemplazados por protones producidos en el compartimento anódico (B3). Esta agua acidificada empobrecida en sulfato favorece la desgasificación de los sulfuros, opcionalmente en un reactor de separación (C). El anolito contiene H₂SO₄ 0,25 M (B3). El oxígeno producido en el ánodo se expulsa a la atmósfera. Después de la acidificación y la extracción catiónica, el efluente se recoge en un recipiente de plástico de 10 l.

La tabla 1 muestra la composición, el pH y la conductividad del agua tratada en las diferentes etapas del tratamiento. El sulfato se elimina en el biorreactor (A) de 15,6 g/l de SO₄²⁻ a 0,2 g/l de SO₄²⁻, lo que corresponde a una tasa de reducción de sulfato de 22,5 g de sulfato por litro por día. Esta tasa de reducción es superior a la alcanzada por los sistemas electrobioquímicos actuales y los biorreactores reductores de sulfato convencionales que ya se aplican a escala industrial. El sulfato reducido se convierte en aproximadamente 3 g/l de sulfuros disueltos (DS). El balance de masa del azufre no se cierra por completo, lo que puede explicarse por la inestabilidad de los sulfuros y la dificultad de medir los sulfuros, ya que estos compuestos se oxidan fácilmente cuando entran en contacto con el aire u otros oxidantes. Debido a la extracción de cationes, la conductividad disminuye de 9 a 4 mS/cm. La conductividad de la alimentación (1) es alta (114 mS/cm) debido al bajo pH y la conductividad del H⁺.

Tabla 1: Características del flujo de procedimiento

	pH	Conductividad (mS/cm)	Cl ⁻ (mg/l)	PO ₄ ³⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	Sulfuros disueltos (mg/l)
Corriente (1) Aguas residuales	0,92	114	526	481	15518	0
Bucle 1 Biorreactor	8,01	9	405	305	244	3040
Corriente (21') Salida	2,23	4	422	335	194	1200
	Na ⁺ (mg/l)	NH ₄ ⁺ (mg/l)	K ⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Cationes totales* (mmol/l)
Corriente (1) Aguas residuales	164	25	96	10	4	12
Bucle 1 Biorreactor	1623	251	909	66	36	114
Corriente (21') Salida	288	46	139	6	4	19

* Cationes totales = [Na⁺] + [K⁺] + [NH₄⁺] + 2x[Mg²⁺] + 2x[Ca²⁺]

El principio de funcionamiento de la tecnología se puede observar en la tabla 1 y en la figura 2. Las concentraciones de Na, NH₄, K y Mg (es decir, esencialmente la concentración total de cationes) son elevadas en el biorreactor (A) en comparación con las concentraciones en la alimentación (1) o en la salida (21'). Esto demuestra que la celda

electroquímica (B) es eficaz para extraer cationes del compartimento central (B2) de la celda electroquímica al compartimento catódico (B1) y, posteriormente, al biorreactor (A) para la producción in situ de álcalis tales como NaOH, KOH, $\text{NH}_4(\text{OH})$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y $\text{Mg}(\text{OH})_2$, que son necesarios para neutralización de aguas residuales ácidas y CO_2 . Esto produce un aumento del pH desde 0,92 hasta 8,01, que se mantiene de forma estable durante todo el experimento (véase la figura 2). Los cationes, extraídos del compartimento central (B2) de la celda electroquímica (B), son reemplazados por protones del compartimento anódico (B3), lo que resulta en una disminución del pH de 8,01 a 2,23. Se puede observar en la figura 2 que el pH del compartimento central (B2) y la corriente aplicada variaron a lo largo del experimento. Esto puede explicarse por ligeras variaciones en la reducción de sulfato. Cuando se reduce más sulfato, se consumen más protones y se producen más sulfuros. Como resultado, la necesidad de álcali adicional disminuye y se requiere menos corriente. Debido a la menor corriente, menos cationes se reemplazan por H^+ en el compartimento central (B2). Además, las concentraciones más altas de sulfuro en la purga del biorreactor (11') también contrarrestan la caída del pH en el compartimento central (B2) a medida que los H^+ son consumidos por la protonación del HS^- .

Ejemplo 2

En este ejemplo, la configuración se amplía con el reactor de separación de sulfuro (C) y el reactor de precipitación (E) opcionales, según la figura 1. La botella Schott de cuello múltiple de 1 l se convierte en un reactor de separación de sulfuros al burbujear N_2 a una velocidad de 2 l/min con una bomba de gas ATEX KNF N922FTE de 16 l. Después de la extracción con H_2S , el gas se burbujea en un recipiente de vidrio desaireado de 10 l que contiene el medio de aguas residuales según el ejemplo 1, enriquecido con 468 mg de NaAsO_2 , 70 mg de PbCl_2 , 41 mg de CdCl_2 , 24 mg de CuCl_2 , 2 mg de TlCl_2 , lo que da como resultado un medio de aguas residuales con As (272 mg/l), Pb (5,2 mg/l), Cd (2,502 mg/l), Cu (1,14 mg/l) y Tl (0,152 mg/l). Este medio de aguas residuales se mezcla continuamente con un agitador magnético a 600 rpm.

Tras el rociado, el gas se recircula desde el reactor de precipitación (E) de vuelta al reactor de separación (C), cerrando el circuito de gas.

Todos los metales y metaloides se precipitan y eliminan hasta concentraciones inferiores a 0,2 mg/l. A medida que el metal(oide) con la concentración inicial más alta se elimina de 272 mg/l a menos de 0,05 mg/l. El Cd se elimina hasta una concentración de 0,172 mg/l. Todos los demás metales y metaloides están por debajo del límite de detección: Cu < 0,004 mg/l, Pb < 0,03 mg/l y Tl < 0,02 mg/l. Esto demuestra la eficacia del uso de sulfuros producidos en el biorreactor (A) y extraídos en el reactor de separación (C) para la eliminación de metales y metaloides a medida que el sulfuro precipita en el reactor de precipitación (E). Esto es más ventajoso para elementos tales como el Cu, que son tóxicos para los microorganismos y pueden obstaculizar el funcionamiento del biorreactor (A), y elementos como el As, que son solubles al pH del biorreactor (A) y pueden provocar reacciones electroquímicas indeseables en la celda electroquímica (B).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el tratamiento de aguas residuales (1) que contienen sales de sulfato de cationes susceptibles de formar sulfuros solubles, que comprende las etapas de:
- proporcionar un biorreactor (A) adecuado para la reducción de sulfatos a sulfuros;
 - proporcionar una celda electroquímica (B) a través de la cual pasa una corriente, que tiene un compartimento central (B2) conectado mediante membranas de intercambio catiónico a un compartimento catódico adyacente (B1) y a un compartimento anódico adyacente (B3), generando así H₂ en el compartimento catódico y O₂ en el compartimento anódico;
 - hacer pasar una solución acuosa portadora de cationes (21) a través del compartimento central (B2);
 - proporcionar una solución acuosa ácida (31) en el compartimento anódico (B3);
 - hacer circular una solución sulfídica (11, 12) en un primer circuito (L1) a lo largo de una trayectoria que pasa a través del biorreactor (A) y el compartimento catódico (B1), por lo que el pH de la solución se mantiene entre 6 y 9 ajustando la corriente a través de la celda electroquímica (B);
 - añadir las aguas residuales (1) al primer circuito (L1) a un caudal establecido; y,
 - purgar una parte menor (11') de la solución del primer circuito (L1) a una velocidad correspondiente al caudal de alimentación de las aguas residuales (1).
2. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, que comprende las etapas de:
- hacer circular una solución acuosa portadora de cationes (21, 22) en un segundo bucle (L2) sobre una trayectoria que pasa a través del compartimento central (B2);
 - añadir la purga (11') del primer circuito (L1) al segundo circuito (L2); y,
 - purgar una parte menor (21') de la solución del segundo circuito (L2) a una velocidad correspondiente al caudal de alimentación de las aguas residuales (1).
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, que comprende la etapa de:
- insertar un reactor de separación (C) en el segundo circuito (L2), para la recuperación de H₂S.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende la etapa de:
- insertar un reactor de eliminación de agua (D) en el segundo circuito (L2).
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 4, que comprende la etapa de:
- burbujear el H₂ generado en el compartimento catódico (B1) en el primer circuito (L1).
6. Procedimiento para el tratamiento de aguas residuales (1') que contienen sales de sulfato de cationes susceptibles de formar sulfuros solubles e insolubles, que comprende las etapas de:
- proporcionar un reactor de precipitación de sulfuro (E);
 - alimentar las aguas residuales (1') al reactor de precipitación de sulfuro (E);
 - alimentar H₂S al reactor de precipitación de sulfuros (E), precipitando así los sulfuros insolubles;
 - separar los sulfuros insolubles de las aguas residuales, obteniendo así aguas residuales (1); y,
 - procesar dichas aguas residuales (1) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
7. Procedimiento para el tratamiento de aguas residuales (1') que contienen sales de sulfato de cationes susceptibles de formar sulfuros solubles e insolubles, con la condición de que el reactor de extracción (C) se proporcione según la reivindicación 3, que comprende las etapas de:
- proporcionar un reactor de precipitación de sulfuro (E);
 - alimentar las aguas residuales (1') al reactor de precipitación de sulfuro (E);
 - alimentar H₂S recuperado del reactor de separación (C) al reactor de precipitación de sulfuros, precipitando así los sulfuros insolubles;
 - separar los sulfuros insolubles de las aguas residuales, obteniendo así aguas residuales (1); y,
 - procesar dichas aguas residuales (1) según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6.

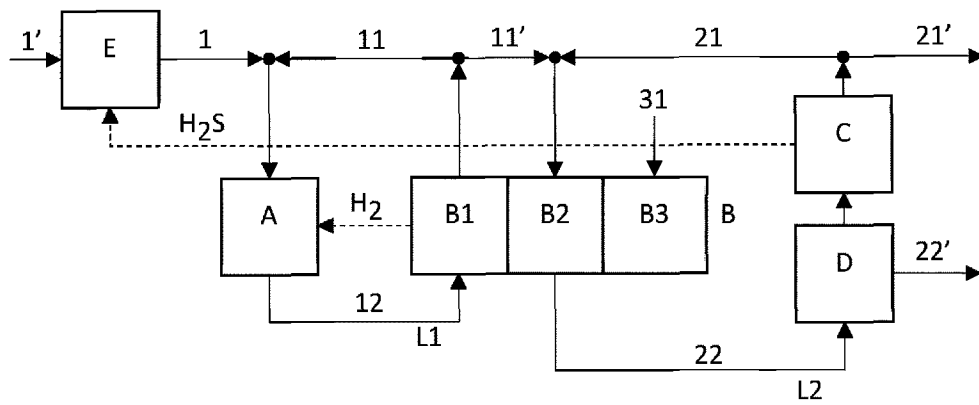


Figura 1

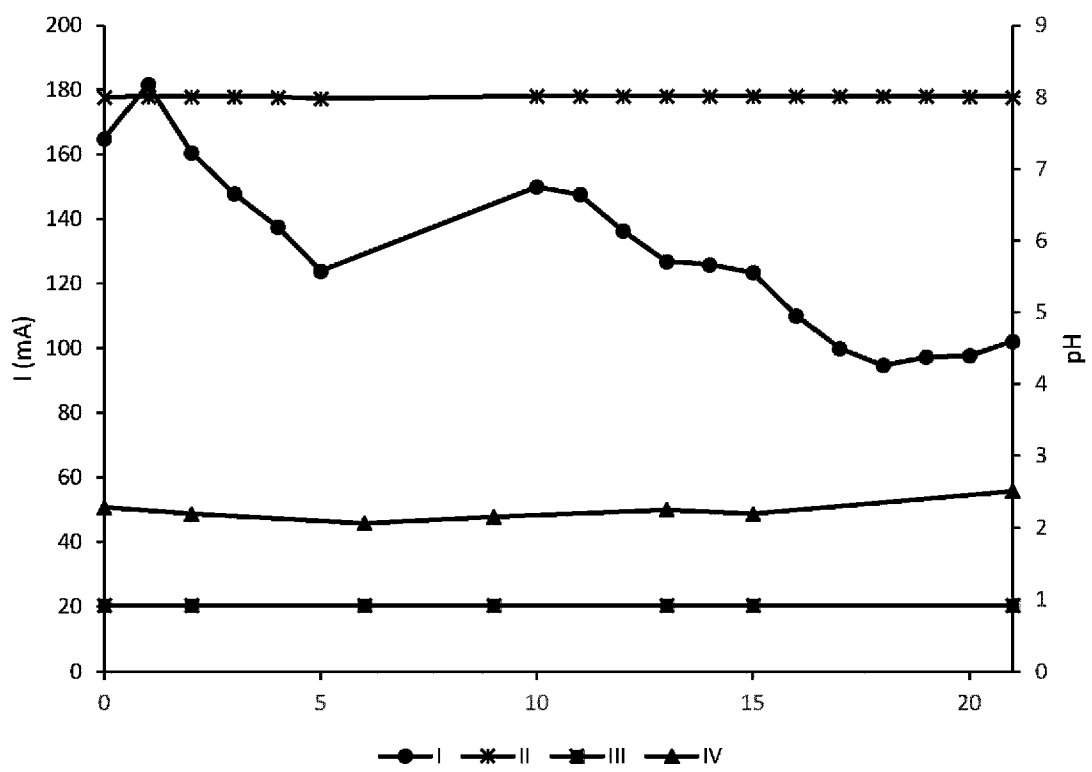


Figura 2