

República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0707835-8 A2**

(22) Data de Depósito: 14/02/2007  
(43) Data da Publicação: 28/06/2011  
(RPI 2112)



(51) *Int.Cl.:*  
C02F 1/42 2006.01  
B01J 39/04 2006.01  
B01J 41/04 2006.01  
C05C 3/00 2006.01  
C05C 5/00 2006.01

(54) Título: **PROCESSO PARA TRATAMENTO DE EFLUENTE**

(30) Prioridade Unionista: 14/02/2006 ZA 2006/01313

(73) Titular(es): Darryl Howard

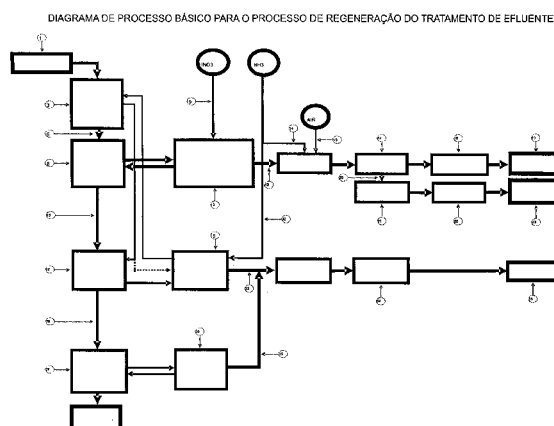
(72) Inventor(es): Robin Edmund Guthrie Robinson

(74) Procurador(es): DANNEMANN

(86) Pedido Internacional: PCT IB2007000335 de 14/02/2007

(87) Publicação Internacional: WO WO2007/116247de  
18/10/2007

(57) **Resumo:** PROCESSO PARA TRATAMENTO DE EFLUENTE. É fornecido um processo para o tratamento de efluente, particularmente escoamento de mina ácida, que inclui as etapas de a. neutralização ácida; b. remoção de cátions por troca iônica usando uma resina catiônica; c. regeneração da resina catiônica; d. tratamento dos eluatos da etapa da troca iônica de cátions; e. adsorção de ânions do efluente da etapa de remoção de cátions usando uma resina de troca aniônica; e f. regeneração da resina de troca aniônica.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PROCESSO PARA TRATAMENTO DE EFLUENTE**".

Campo da Invenção

A presente invenção refere-se a um processo para o tratamento  
5 de efluentes aquosos contendo materiais tóxicos para o ambiente como ácidos e metais, mais particularmente, mas não exclusivamente, à drenagem ácida de mina.

Antecedentes da Invenção

A drenagem ácida de mina (AMD) é um efluente comum de minas, em que minerais sulfídicos estão presentes e que pode formar ácido sulfúrico e sulfatos metálicos. Se não-tratada, AMD pode poluir gravemente fontes de água e áreas de terra. Há uma ampla variedade desses efluentes de minas de carvão, ouro e metais básicos, e a composição desses efluentes varia amplamente com relação aos constituintes tóxicos presentes.

15 Os atuais métodos de tratamento de AMD em geral requerem um amplo gasto de capital, são de operação cara e são específicos em sua aplicação a um efluente particular. Por essa razão, AMD freqüentemente só é parcialmente tratada ou é deixada sem tratamento no subsolo ou em reservatórios abertos. O componente aquoso tanto de efluente parcialmente  
20 tratado, quanto de efluente não-tratado é mantido em reservatórios abertos e é deixado evaporar. Isso é muito insatisfatório pelo fato de os constituintes tóxicos permanecerem e freqüentemente vazarem dos reservatórios, e pelo fato de se desperdiçar água no processo.

Atualmente, AMD é pré-tratada usando-se um processo de separação de alta densidade (HDS), que produz um produto de lama (armazenado em reservatórios abertos) e drenagem de mina neutralizada (NMD). Atualmente, essa NMD é descarregada em rios ou usada como água para agricultura, nenhum dos quais é considerado ambientalmente sustentável. Um processamento adicional da NMD pode ser conseguido mediante osmo-  
25 se reversa (RO) ou processos biológicos (ambos produzem refugos tóxicos adicionais), para uso como água potável ou para agricultura. Nenhum outro produto comercializável é produzido em quantidades significativas.

As atuais soluções para tratamento de AMD não são economicamente viáveis. Os custos operacionais das atuais tecnologias de HDS excedem as receitas, e esses custos são exacerbados quando usados em combinação com RO e/ou soluções biológicas para tratar adicionalmente a NMD. Todas as soluções de tratamento acima mencionadas são consideradas como ambientalmente insustentáveis, pois ambas produzem um reflujo tóxico para ser armazenado em represas de lodo e/ou descarregam um efluente líquido potencialmente perigoso no ambiente.

#### Objetivo da Invenção

É um objetivo desta invenção apresentar um processo de tratamento de efluente que alivie pelo menos parcialmente alguns dos problemas acima mencionados.

#### Sumário da Invenção

De acordo com esta invenção, apresenta-se um processo para o tratamento de efluente que inclui as etapas de:

- a) neutralização do ácido;
- b) remoção de cátions por troca de íons usando uma resina catiônica;
- c) regeneração da resina catiônica;
- d) tratamento dos eluatos da etapa de troca de íons catiônicos;
- e) adsorção de ânions do efluente da etapa de remoção de cátions usando uma resina de troca de ânions; e
- f) regeneração da resina de troca de ânion.

Características adicionais da presente invenção garantem a neutralização do ácido por adição de uma resina de troca de ânion de base fraca à média na forma de base livre e OH, para absorver o excesso de ácido; e que a resina de troca de ânions seja a mesma usada para a adsorção de ânions.

Outras características adicionais da presente invenção garantem que ácido nítrico seja usado como o eluente (regenerante), de modo que o eluato contenha os cátions como seus sais nitrato; e que se use uma alta concentração de ácido nítrico.

Ainda outras características da invenção garantem que os eluatos da etapa de troca de íons catiônicos sejam tratados por passagem de gás de amônia através deles para neutralizar qualquer excesso de ácido, convertendo íons ferrosos e íons férricos com ar ou oxigênio, para se obter  
5 um precipitado como o hidrato a pH 3,5; que o precipitado seja removido por filtração e secado; e que o filtrado seja ajustado a um pH neutro, evaporado e cristalizado para formar um subproduto fertilizante misto.

Outras características da presente invenção garantem que a resina de troca de ânion seja uma resina com características básicas fracas; e  
10 que o efluente da etapa de absorção de ânions seja água de qualidade doméstica.

Ainda outras características da presente invenção garantem que a resina de troca de ânion seja regenerada usando-se gás de amônia introduzido em uma solução circulante de sulfato de amônio, que atravessa a  
15 resina para manter um pH pouco acima de 7; e que sulfato de amônio seja removido do eluato circulante por escoamento de uma corrente e sua concentração em uma solução saturada ou cristalização em um fertilizante sólido.

Ainda outras características da presente invenção garantem que  
20 se use uma coluna de remoção para remover quaisquer ânions amônio na água de produto doméstico; que uma resina de troca de cátion na forma hidrogênio (ácida) que absorve a amônia como o cátion amônio seja usada na coluna de remoção; e que a resina carregada seja regenerada com ácido sulfúrico, e que o eluato seja neutralizado e adicionado ao eluato da etapa  
25 de regeneração de ânions.

#### Breve Descrição do Desenho

Uma modalidade da presente invenção será descrita apenas a título de exemplo com referência à figura 1, que é um fluxograma de um processo para tratamento de um efluente.

#### 30 Descrição Detalhada dos Desenhos

O processo da presente invenção é construído em torno de um número limitado de operações de processo de núcleo, a saber, o uso de re-

sinas de troca de íons (IX) para remover em seqüência os cátions e os ânions no efluente, e a regeneração dessas resinas de troca de íons com os chamados ácidos e base fertilizantes, de modo que as impurezas possam ser recuperadas como materiais comercializáveis, muitos dos quais sendo fertilizantes agrícolas.

Com referência à figura 1, uma alimentação (1) contendo ácido sulfúrico, sulfato ferroso, sulfatos de cálcio e magnésio solúveis que surgem, nesta modalidade, do contato com calcário e dolomita em uma mina (não mostrada), e em que os teores de sódio e potássio estão abaixo das especificações para água de produto doméstico, é alimentada a uma primeira coluna IX (3), em que o ácido na alimentação (1) é neutralizado. Nessa modalidade, uma resina de troca de ânion de base fraca à média, na forma de base livre e OH, é usada para absorver o excesso de ácido. Isso tem muitas vantagens com relação à adição de cal comumente usada, pelo fato de que nenhum íon adicional é introduzido nos circuitos, como cálcio ou magnésio, pois esses invariavelmente representam impurezas que têm de ser removidas. A mesma resina aniônica usada nas etapas de absorção de ânions pode ser suprida pelo inventário de resina regenerada e, depois do uso ser devolvida para regeneração (5).

Essa é uma característica nova desta invenção e tem várias outras vantagens. A resina proporciona um controle preciso do pH e pode proporcionar métodos de precipitação seletiva conforme será descrito a seguir. As reações são rápidas, e pode-se usar equipamento de tanque com agitação-padrão, com métodos simples e de baixo custo comumente usados na prática de IX para a remoção da resina das soluções.

Em circunstâncias especiais, pode-se usar uma resina aniônica diferente para a etapa de neutralização, e essa resina pode ser regenerada separadamente. Uma resina resistente à abrasão poderia ser usada se a neutralização fosse realizada debaixo do solo, antes de a mistura ser bombeada para a superfície.

Depois da neutralização de ácido, a solução (6) é alimentada a uma coluna IX adicional (8) para remoção de cátions. Uma resina comercial

padrão com uma alta resistência química pode ser escolhida quando se usa ácido nítrico (9) para eluição (10), como é o caso nesta modalidade. Dependendo da quantidade e da clareza da solução e da concentração de impurezas na solução, inúmeros desenhos de equipamento padronizados diferentes podem ser selecionados, como técnicas de coluna, em contracorrente de 5 múltiplos estágios ou de fluxo ascendente. Um equipamento em escala ultragrande para tratar milhares de megalitros por dia é comercialmente disponível. Os cátions típicos presentes podem ser removidos a níveis bem abaixo das especificações para água doméstica, ao passo que as perdas de resina e os custos de inventário estão dentro dos níveis de custo suportáveis. 10

Conforme indicado, o ácido nítrico (9) é selecionado como o eluente (regenerante) para a regeneração da resina (10) nesta modalidade. Isso resulta no fato de o eluato (12) conter os cátions como seus sais nitrato. É importante que se use uma alta concentração de ácido nítrico (9) para a eluição (10), e que haja tão pouca diluição do eluato com água quanto possível. 15 Para a venda de um subproduto fertilizante em forma sólida, qualquer água introduzida na eluição tem de ser evaporada, o que implica um fator de custo significativo.

Nesta modalidade, os constituintes no eluato concentrado (12) 20 incluem cátions ferrosos, férricos, de cálcio e de magnésio associados a ânions de nitrato, e algum excesso de ácido nítrico. O eluato (12) é, a seguir, tratado por neutralização do ácido com gás de amônia (14) e também com ar ou oxigênio (15) borbulhado através da solução, para converter o íon ferroso em íons férricos. Estes são precipitados como o hidrato a pH 3,5, após o que 25 são removidos por filtração (17) e secados (18), para formar um pigmento de óxido vermelho de alta pureza (19) como um subproduto.

O filtrado (20) da filtração (17) contém nitratos de amônio, cálcio e magnésio e é ajustado a um valor de pH neutro (21), após o que é evaporado e cristalizado (22) para formar um subproduto fertilizante misto (23).

30 O efluente (25) da coluna de absorção de cátion (8) contém ácido sulfúrico e, nesta modalidade, é absorvido em uma resina de base fraca em uma coluna de troca de ânion (27). Essas resinas comercialmente dispo-

níveis contêm alguns grupos de base média, mas esses não afetam a operação dessa etapa. A característica da resina de base fraca é que os grupos amina primária podem absorver ânions abaixo de um valor de pH de 7, mas, a esse valor de pH e acima, a amina primária se converte em uma base livre sem nenhuma propriedade de troca de íons. Assim, essa resina absorverá o sulfato da solução ácida. A resina pode ser facilmente regenerada por qualquer reagente alcalino que forneça um eluente a ou acima de um pH 7. A reação de absorção pode ser realizada em qualquer uma das formas convencionais de equipamentos adequados para a escala de operações. O efluente (29) da etapa de absorção de ânions é substancialmente livre de constituintes iônicos e é adequado para uso de qualidade doméstica, exceto que pode conter pequenas quantidades de amônia, conforme explicado abaixo.

A resina de base fraca é regenerada (5), nesta modalidade, usando-se gás de amônia (30) introduzido em uma solução circulante de sulfato de amônio passando através da resina para manter um pH acima de 7. A razão para isso é minimizar a quantidade de hidróxido de amônio ou gás de amônia não-dissociado, que é adsorvida na estrutura de gel dos glóbulos de resina. Isso aparecerá no efluente de absorção (29) e contaminará a água produzida. O uso de gás de amônia é desejável, de modo que a quantidade mínima de água possa ser mantida no eluato, reduzindo, assim, os custos de evaporação do produto fertilizante, sulfato de amônio, obtido do eluato (32). O subproduto da regeneração (5) é sulfato de amônio, que é recolhido do eluato circulante (32) como uma sangria e concentrado em uma solução saturada ou, neste caso, cristalizado (34) como fertilizante sólido (35), ambas mercadorias comercializáveis.

A presença de pequenas quantidades de ânions de amônio na água de produto doméstico (29) pode ser removida usando-se uma coluna de remoção (37) de uma resina de troca de cátion na forma hidrogênio (ácida), que absorve a amônia como cátions amônio. A resina carregada pode ser regenerada (38) com ácido sulfúrico, e o eluato (39) contendo uma solução concentrada de sulfato de amônio e uma pequena quantidade de ácido

sulfúrico é neutralizado e adicionado ao eluato (32) da etapa de regeneração de ânions. O tamanho dessa etapa removedora é pequeno em comparação com as outras etapas do processo. Se a água produzida for usada para fins agrícolas, essa etapa removedora pode ser omitida.

- 5                   A qualidade da água produzida em termos de sólidos dissolvidos totais é melhor do que especificações domésticas. Entretanto, a qualidade dos subprodutos pode ser influenciada pela presença de outras impurezas, particularmente íons de sódio e cloreto em certos tipos de AMD. É uma característica desta invenção que opções alternativas possam ser prontamente
- 10   construídas no processo de base para proporcionar variações nos parâmetros de alimentação e produção da seguinte maneira.

Presença de material insolúvel e alto teor de alumínio na água de alimentação

- Em muitos casos, a água de alimentação terá estado em contato
- 15   com minerais de argila, que são difíceis de flocular e dão origem a um alto teor de alumínio. A abordagem convencional é adicionar cal para precipitar e flocular esses materiais, e isso é conhecido como processo de Lama de Alta Densidade (HDS). A adição de cal fornece um precipitado que aumenta o material a ser removido e descartado. Esta invenção pode ser usada não
- 20   apenas para neutralizar o ácido livre, mas também, antes da etapa de absorção de cátions, para precipitar o ferro e alumínio na água de alimentação usando-se uma forma básica da resina de troca de ânions para aumentar o pH a 6,5 - 7 borbulhando-se ar ou oxigênio na solução de alimentação. O ferro e o alumínio formam precipitados que floculam prontamente e coletam
- 25   o material sólido fino na alimentação. Esses precipitados podem ser removidos por sedimentação e filtração e podem ser descartados como cargas corantes em telhas ou em aterros. A eliminação de quantidades excessivas de material insolúvel permite que os processos IX sejam operados sem etapas de clarificação difíceis.

30   Presença de sódio e cloreto

Embora o processo acima descrito possa remover sódio e cloreto da água de produto final, esses íons aparecerão nos fertilizantes de nitrato

de cálcio e sulfato de amônio com efeitos adversos sobre a qualidade e o valor desses materiais. Entretanto, esses íons monovalentes não são absorvidos tão fortemente quanto os íons metálicos e sulfato multivalentes e podem ser deslocados das resinas no fundo de uma operação em coluna. Portanto, torna-se possível reabsorver esses íons em uma coluna lateral separada e recuperá-los como subprodutos comercializáveis. No caso do sódio, a coluna colateral pode ser regenerada com ácido nítrico ou fosfórico, produzindo nitrato de sódio ou fosfato de sódio, ambos materiais comercializáveis. No caso do cloreto, a coluna colateral pode ser regenerada com óxido de magnésio para fornecer um eluato a partir do qual cloreto de magnésio pode ser produzido e convertido por processamento químico padronizado em ácido clorídrico, que é prontamente comercializável, e óxido de magnésio, que é reutilizado na regeneração.

#### Presença de outros metais tóxicos

Metais tóxicos, como urânio (e seu produto derivado, rádio), níquel, cobalto e cobre são metais freqüentemente presentes em AMD. Esses serão removidos na coluna catiônica e aparecerão no eluato como nitratos. Há inúmeros processos estabelecidos para estender as etapas de precipitação para recuperar esses metais como produtos comercializáveis. O urânio pode ser precipitado como diuranato de amônio, um material prontamente comercializável, e os outros metais podem ser recuperados usando-se técnicas como extração com solvente e eletrodeposição. Provavelmente é melhor precipitá-los todos juntos como hidratos pelo processo desta invenção usando-se uma forma básica de uma resina de troca de ânions e vendê-los assim para especialistas.

#### Uso de ácido fosfórico e carbonato de potássio como regenerantes

Pode-se produzir uma série completa de fertilizantes usando-se ácido fosfórico como o regenerante para a resina catiônica e carbonato de potássio como o regenerante para a resina aniônica. Uma série de fertilizantes NPK terá a vantagem de permitir um maior alcance na comercialização de subprodutos e terá a vantagem óbvia se a água produzida for usada em agricultura. Algumas pequenas alterações no fluxograma básico seriam de-

sejáveis. No caso do ácido fosfórico seria desejável remover os íons férricos antes da troca de cátions (8). Isso é porque o fosfato férrico é insolúvel e não é prontamente comercializável. O eluato produziria, portanto, fosfatos de cálcio, amônio e magnésio como fertilizantes. No caso da regeneração de ânions, sulfato de potássio seria o produto comercializável. Uma vantagem do uso de carbonato de potássio seria a eliminação da coluna de remoção (37).

#### Uso da água produzida para irrigação agrícola

A água produzida a partir do processo básico é de qualidade muito maior que a necessária para fins agrícolas. Entretanto, há muitas vantagens de custo na adição dos fertilizantes apropriados em uma forma de solução dos eluatos, resultando em economias de custo consideráveis na evaporação, cristalização e embalagem. A eficiência do fertilizante é muito maior quando alimentado como uma solução. Embora haja uma ampla variedade de composições de AMD, as quantidades de fertilizante produzidas por esse processo excedem as exigências normais de irrigação. Entretanto, a pureza da água produzida é suficiente para que possa ser usada como um diluente para outros efluentes, como efluente doméstico, para colocar a mistura dentro de especificações agrícolas, aumentando, dessa forma, a quantidade de água disponível acentuadamente a um custo muito baixo, e aumentando a produtividade agrícola e o consumo de fertilizantes. Essa é uma consideração importante no sustento de comunidades associadas a minas, que tenham que tratar efluente de AMD.

#### Tratamento de efluentes com quantidades excessivas de ácido sulfúrico

Em alguns casos, o efluente contém concentrações anormalmente altas de ácido sulfúrico e, com o uso do processo básico uma quantidade excessiva de sulfato de amônio será produzida, o que poderia ser difícil de vender. Nesses casos, a resina aniônica usada para neutralizar o ácido livre pode ser regenerada não com amônia, mas com cal em uma unidade separada. Esse é um processo conhecido, se produz gesso como um subproduto. Entretanto, nessa modificação o subproduto é de alta pureza em comparação com o produto normal produzido nesses processos de tratamento de água comerciais e é um produto prontamente comercializável para

cargas de papel, tinta e plásticos, e pode ser prontamente convertido em muitos produtos de construção de alta qualidade. Essa modificação não causaria nenhuma contaminação da água de produto doméstico nem criaria qualquer problema ambiental. Caso justificado em termos da capacidade de comercialização relativa do sulfato de amônio e do gesso, a resina de troca de ânion da corrente principal também poderia ser regenerada usando cal.

Do exposto, ficará claro que o processo desta invenção é altamente eficaz e pode ser usado com pequenas modificações para tratar uma série quase completa de efluentes AMD e variações composicionais.

10 A presente invenção apresenta um processo químico econômico, de efluente zero (sem contribuição para represas de lodo), para produzir uma série de produtos comercializáveis, incluindo água (potável ou enriquecida com fertilizante), fertilizantes sólidos e subprodutos comercializáveis, diretamente a partir de AMD. A presente invenção representa uma solução

15 ambiental e economicamente sustentável para o tratamento de AMD. A sustentabilidade econômica está relacionada ao fato de que a receita desse processo excede suficientemente os custos de operação, tornando o processo economicamente viável.

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo para tratamento de efluente que inclui as etapas de:
  - a. neutralização do ácido;
  - b. remoção de cátions por troca iônica usando uma resina catiônica;
  - c. regeneração da resina catiônica;
  - d. tratamento dos eluatos da etapa da troca de íons catiônicos;
  - e. adsorção de ânions a partir do efluente da etapa de remoção de cátion usando uma resina de troca aniônica; e
  - f. regeneração da resina de troca aniônica.
2. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que o ácido é neutralizado pela adição de uma resina de troca aniônica de base fraca à média na forma de base livre e OH para absorver o excesso ácido.
3. Processo de acordo com a reivindicação 2, em que a resina de troca aniônica de base fraca à média é a mesma usada para a adsorção de ânions.
4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, em que é usado ácido nítrico como eluente (regenerante) de forma que o eluato contenha os cátions como sais de nitrato dos mesmos.
5. Processo de acordo com a reivindicação 4, em que é usada uma concentração elevada de ácido nítrico.
6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, em que os eluatos da etapa de troca de íons catiônicos são tratados através da passagem de gás de amônia através dos mesmos para neutralizar qualquer excesso de ácido e convertendo os íons ferrosos a íons férricos usando ar ou oxigênio para obter um precipitado como o hidrato em pH 3,5.
7. Processo de acordo com a reivindicação 6, em que o precipitado é removido por filtração e secagem.
8. Processo de acordo com a reivindicação 6 ou 7, em que o filtrado é ajustado a um pH neutro, evaporado e cristalizado para formar um subproduto de fertilizante misturado.

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, em que a resina de troca aniônica é uma resina com características de base fraca.

5 10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, em que o efluente da etapa de absorção de ânion é água de qualidade doméstica.

10 11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, em que a resina de troca aniônica é regenerada usando gás de amônia introduzido em uma solução circulante de sulfato de amônio que passa pela resina.

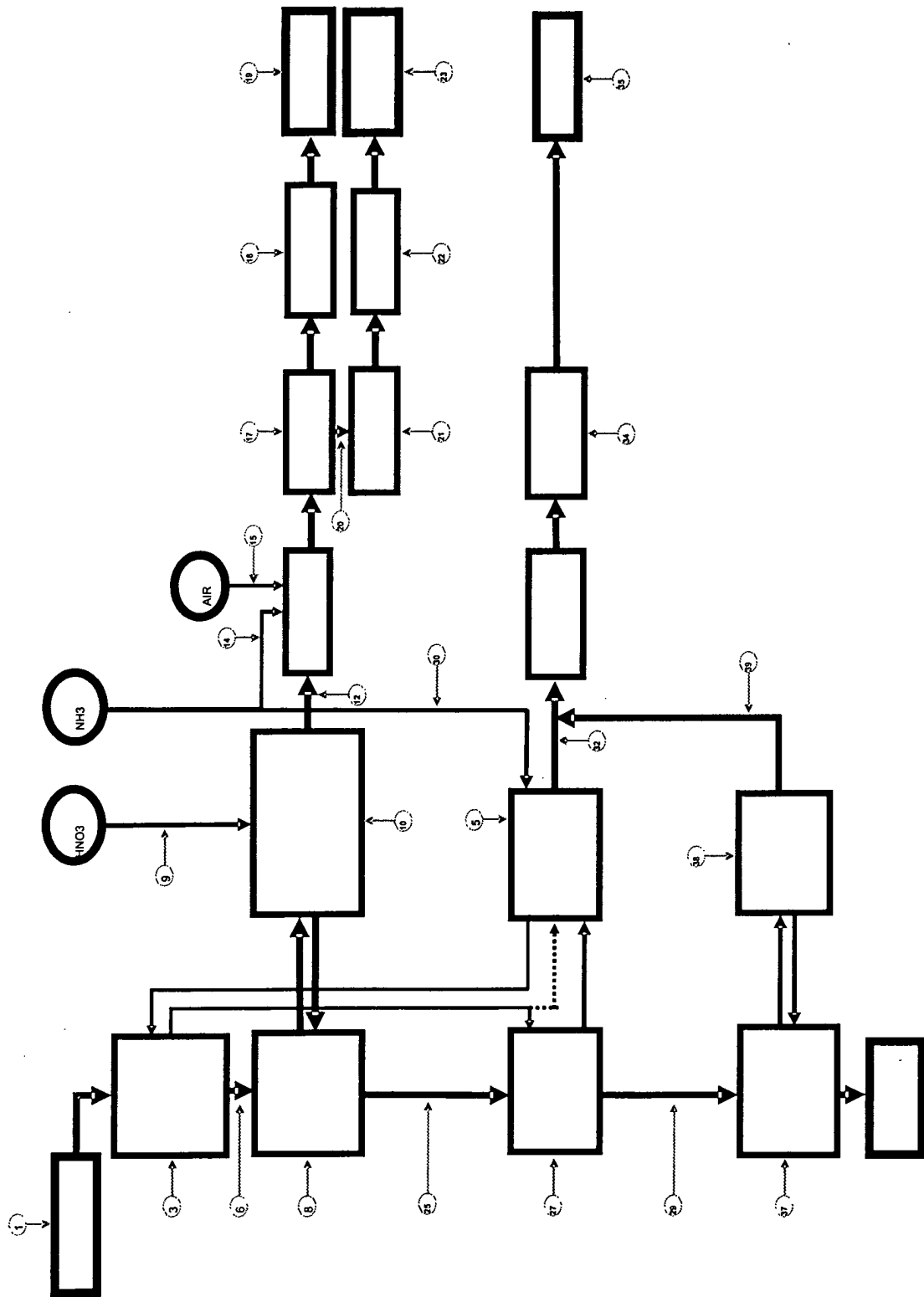
12. Processo de acordo com a reivindicação 11, em que o sulfato de amônio é removido do eluato circulante pelo escoamento da corrente e concentração da mesma em uma solução saturada ou cristalização em um fertilizante sólido.

15 13. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 10 a 13, em que uma coluna de remoção é usada para remover qualquer ânion de amônio na água doméstica.

20 14. Processo de acordo com a reivindicação 13, em que é usada uma resina de troca catiônica na forma de hidrogênio (ácida) que absorve a amônia como o cátion de amônio na coluna.

15. Processo de acordo com a reivindicação 14, em que a resina carregada da coluna de remoção é regenerada com ácido sulfúrico e o eluato é neutralizado e adicionado ao eluato da etapa de regeneração de ânion.

FIG. 1: DIAGRAMA DE PROCESSO BÁSICO PARA O PROCESSO DE REGENERAÇÃO DO TRATAMENTO DE EFLUENTE



## RESUMO

Patente de Invenção: "**PROCESSO PARA TRATAMENTO DE EFLUENTE**".

É fornecido um processo para o tratamento de efluente, particularmente escoamento de mina ácida, que inclui as etapas de a. neutralização ácida; b. remoção de cátions por troca iônica usando uma resina catiônica; c. regeneração da resina catiônica; d. tratamento dos eluatos da etapa da troca iônica de cátions; e. adsorção de ânions do efluente da etapa de remoção de cátions usando uma resina de troca aniônica; e f. regeneração da resina de troca aniônica.