



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 322 016**

⑫ Número de solicitud: 200802700

⑤① Int. Cl.:
C02F 9/00 (2006.01)

C02F 1/72 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫② Fecha de presentación: **17.09.2008**

⑫③ Fecha de publicación de la solicitud: **15.06.2009**

⑫④ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
15.06.2009

⑦① Solicitante/s: **Universidad de Oviedo**
Plaza de Riego, 4 - Edificio Histórico
33003 Oviedo, Asturias, ES

⑦② Inventor/es: **Sancho Martínez, José Pedro;**
Fernández Pérez, Begoña;
Ayala Espina, Julia y
García Coque, Purificación

⑦④ Agente: **No consta**

⑤④ Título: **Procedimiento de detoxificación del agua de lixiviación cianurada de mina.**

⑤⑦ Resumen:

Procedimiento de detoxificación del agua de lixiviación cianurada de mina que comprende una fase inicial de alcalinización mediante el empleo de un reactivo básico, una segunda fase de aireación y oxigenación, una tercera fase de tratamiento con permanganato potásico y nitrato de plata y una fase final de floculación y decantación. De aplicación en sectores como el medioambiental o en las industrias extractivas.

ES 2 322 016 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de detoxificación del agua de lixiviación cianurada de mina.

5 El proceso objeto de la presente invención consiste en la descontaminación del agua residual procedente de la lixiviación cianurada en minería. Se trata de la gestión de un residuo contaminante que se produce en grandes cantidades a nivel mundial en minería extractiva y de la obtención de un efluente compatible con los criterios de aprovechamiento, protección y forma de vida asociados al sistema receptor.

10 La invención tiene especial aplicación en el campo de la detoxificación de agua cianurada, y más concretamente en la detoxificación del agua de lixiviación cianurada proveniente de la minería extractiva del oro.

Antecedentes de la invención

15 El proceso de cianuración para extraer oro de sus menas lleva utilizándose desde que en 1898 se utilizó por primera vez en Nueva Zelanda y África (U.S. patent 403,202). Es un proceso muy eficiente, capaz de extraer oro cuando está presente en pequeñas cantidades con un rendimiento del orden del 90%. La recuperación del oro una vez disuelto es igualmente eficaz.

20 Las razones principales del lugar destacado que ocupa el cianuro en el tratamiento de las menas de oro son su disponibilidad y la fuerza y estabilidad de su complejo de cianuro de oro.

25 Sin embargo, forma compuestos complejos con otros metales, como mercurio, cinc, cobre, hierro, níquel y plomo que en parte son causantes del consumo de cianuro en la extracción de oro y dan lugar a la formación de aguas residuales difíciles de tratar y a las complicaciones observadas en el análisis del cianuro en disolución.

30 Además de cianuro y metales, las disoluciones metalúrgicas contienen una variedad de otros compuestos de importancia secundaria aunque presentan una elevada fitotoxicidad, entre los que figuran tiocianatos, amoníaco, sulfato, nitrato y cianato.

Estos compuestos aparecen o bien como productos del proceso metalúrgico o bien como subproductos de los procesos naturales o de tratamiento y son importantes desde el punto de vista de la toxicidad y del tratamiento.

35 Este agua residual presenta compuestos complejos, principalmente de cobre, cuyo potencial de acumulación en los tejidos humanos y su biomagnificación en la cadena alimentaria suscitan preocupaciones, tanto medioambientales como sanitarias. Por otra parte, su presencia impide la reutilización del agua en el proceso de cianuro, por lo que debe ser enviada a detoxificación.

40 Distintos procesos de detoxificación se han estudiado y actualmente se encuentran en funcionamiento en distintas plantas de tratamiento del mundo entero. En todos ellos se obtienen buenos resultados aunque no permiten alcanzar los límites deseados para envío a cauce público de una manera viable económicamente para las empresas, por lo que el agua es retenida en balsas impermeabilizadas de contención, donde la contaminación actual puede alcanzar picos de 100-70 ppm de cianuro.

45 En estas balsas de contención el agua permanece indefinidamente hasta conseguir la degradación natural del cianuro y de otros compuestos y metales con el consiguiente peligro que esto conlleva para el medioambiente por posibles fallos en las instalaciones de contención, pues el proceso es a muy largo plazo. Por todo ello actualmente se están estudiando medidas más restrictivas para el agua contenida en balsa y evitar así posibles desastres ecológicos por accidentes.

Los métodos de detoxificación más utilizados a nivel mundial son:

- 55 1. H_2O_2 (U.S. patent 5,246,598).
2. Ácido Caro (U.S. patent 6,090,297).
- 60 3. Ozono (U.S. patent 6,264,847).
4. Inco (U.S. patent 4,537,686).
5. Tratamientos biológicos.
- 65 6. Acidificación - Volatilización - Recuperación (AVR).

De todos ellos, el más utilizado por obtener una mejor detoxificación y unos costes más asequibles es el proceso Inco que usa SO_2 , pero que plantea problemas a nivel industrial no consiguiendo una eficacia tan alta como la demostrada en laboratorio, siendo necesario un tratamiento posterior para lograr la descontaminación total.

- Además, se añade el problema de no atacar a los tiocianatos, muy importantes desde el punto de vista fitotóxico y generar subproductos como NH_3 y CO_2 .

Descripción de la invención

El objeto de la presente invención es un método para la descontaminación del agua residual procedente de la lixiviación cianurada en minería. Dicha agua contiene, no sólo cantidades importantes de cianuro libre (CN^- y HCN), sino también de ácidos débiles disociables (WADs), ácidos fuertes disociables (SADs) y tiocianatos (SCN^-).

El proceso para la descontaminación del agua cianurada comprende las siguientes fases:

1. Alcalinización de la solución a tratar en un tanque preferiblemente cerrado.
2. Aireación y oxigenación de la mezcla.
3. Tratamiento en el tanque con Permanganato Potásico y Nitrato de Plata.
4. Floculación y decantación.

En una realización preferida, además se añade, en la etapa de tratamiento en el tanque, distintas cantidades de cobre, preferentemente como CuSO_4 , si la concentración de dicho elemento en el efluente es inferior a 10 ppm. Su presencia sirve de siembra para la formación del floculo y de catalizador de la reacción de oxidación. Las cantidades añadidas dependerán no sólo de la concentración inicial de cobre, sino también de las del resto de los reactivos del proceso.

A continuación se describen las fases de que consta el procedimiento de la invención:

1. Alcalinización

El efluente de partida, con un pH básico es alcalinizado en un tanque preferiblemente cerrado mediante el empleo de un reactivo básico, en forma de lechada, y que permite elevar el punto final de pH a valores comprendidos en el intervalo 9-13.

De este modo se consigue trabajar dentro de unas condiciones seguras tanto para los operadores como para el medioambiente e impidiendo la formación de subproductos no deseados.

2. Aireación

Al mismo tiempo se somete a la solución a una aireación, preferiblemente mediante una agitación de 500 a 1000 rpm, controlada mediante un variador, y a una inyección, preferiblemente de aire a presión en el tanque, también controlada.

Esto permite elevar el contenido de oxígeno en solución favoreciendo la destrucción de los complejos cianurados formados y, por tanto, reduciendo el consumo de los reactivos utilizados, con el consiguiente abaratamiento del proceso.

3. Tratamiento con Permanganato Potásico y Nitrato de Plata

Posteriormente, la solución es tratada con Permanganato Potásico y Nitrato de Plata, consiguiendo la descontaminación total del efluente.

La dosificación dependerá de cada efluente a tratar, siendo la variable más importante a tener en cuenta el porcentaje de distintos complejos cianurados metálicos presentes. El permanganato potásico oxida dichos compuestos y libera así el metal para su posterior eliminación. Al mismo tiempo se añade nitrato de plata para favorecer la eliminación de los tiocianatos presentes que podrían ser atacados por el permanganato generando nuevos cianuros provocando así un aumento del consumo del oxidante.

La elevada alcalinidad permite también que los metales pesados como el Cobre que se han desprendido de los complejos cianurados tratados, se depositen como hidróxidos pudiendo ser recuperados.

El tiempo de permanencia en el tanque de tratamiento es inferior a 50 minutos, puesto que la oxidación se produce rápidamente, favoreciendo la economía del proceso.

Las variables a tener en cuenta son tanto la dosis de los reactivos a emplear, el tiempo de permanencia en el reactor, la oxigenación y la velocidad de agitación del mismo que permita una mezcla rápida de los componentes al mismo tiempo que favorezca la formación de flóculos para su posterior decantación.

4. Floculación y Decantación

Por último, la solución tratada pasa a un lecho de decantación o bien a una zona de circulación lenta donde los flóculos formados son depositados, obteniéndose un efluente final con las características necesarias para poder ser enviado a cauce público sin peligro para el ecosistema al que es vertido.

Las ventajas del procedimiento de la invención frente a otros métodos existentes pueden resumirse en las siguientes:

- Se hace desaparecer un residuo peligroso y muy contaminante produciendo un efluente compatible con el medioambiente, minimizando la cantidad de equipos y de tiempo a emplear.
- Se utiliza un proceso metalúrgico con reactivos poco contaminantes y de fácil manejo, eliminando la formación de subproductos fuertemente tóxicos.
- Se promueve la eliminación de impurezas y de metales pesados principalmente, por control de pH, mediante su precipitación como hidróxidos.
- Se obtiene un efluente que puede ser reutilizado en la planta de tratamiento, con el consiguiente ahorro de agua que esto conlleva.

Es necesario que se señale que el método propuesto permite alcanzar los límites exigidos por las autoridades de manera asequible para las empresas, dado que el proceso que aquí se plantea resulta ser un método de fácil aplicabilidad y manejo así como económicamente viable, permitiendo el mantenimiento de los ríos en condiciones óptimas para, entre otras cosas, la acuicultura de salmónidos.

Ejemplos de realización preferente

Los siguientes ejemplos describen el invento con fines de ilustración, sin que en ningún caso deban considerarse como limitativos del mismo.

Ejemplo 1

La muestra de partida fue un volumen de 4 litros de agua proveniente del tanque de CIL (Carbon In Leach) de la planta de tratamiento, con un alto contenido en cobre, cianuro y tiocianatos; 160,312 y 190 ppm, respectivamente.

En primer lugar, se alcalinizó la muestra con lechada de cal en un reactor de agitación fuerte hasta conseguir un pH de 12.

Posteriormente, y durante el periodo de disolución de la lechada, se provocó un aumento del oxígeno en solución mediante una aireación fuerte.

Al mismo tiempo se añadió el permanganato en disolución al 2,5% y el nitrato de plata, dejándolos actuar durante un periodo de tiempo de 15 minutos.

Finalmente, se dejó la muestra decantar añadiendo 2 ml de floculante para una mayor rapidez de deposición.

ES 2 322 016 A1

Los resultados de los análisis obtenidos se presentan a continuación:

Ratio KMnO₄/CN	4
Ratio AgNO₃/SCN	2
% CN detox	99.9
% Cu detox	99.8
% SCN detox	88

Ejemplo 2

Este segundo ensayo se llevó a cabo con el mismo procedimiento y el mismo volumen de agua, pero con menor contaminación en cianuro y cobre en la muestra; 15 y 24,1 ppm, respectivamente, aunque manteniendo los porcentajes de tiocianatos presentes. Los resultados se presentan a continuación.

Ratio KMnO₄/CN	4
Ratio AgNO₃/SCN	2
% CN detox	100
% Cu detox	99.8
% SCN detox	98

Ejemplo 3

Fue realizado en una planta piloto que consta de un tanque de 5 m³ de capacidad con un agitador interior formado por dos paletas a distintas alturas. La alimentación del tanque se hace mediante una tolva superior que descarga a la mitad de la altura del tanque la solución tratada inicialmente en un reactor más pequeño que posee una gran agitación. Finalmente, el tanque posee un rebosadero en la parte superior por donde sale el agua una vez tratada y desde donde se han recogido muestras para su análisis.

ES 2 322 016 A1

Dentro del tanque se ha colocado un medidor de pH que mediante un Autómata Programable (PLC) permite controlar la dosificación de la lechada de cal para poder mantener el pH en valores fuertemente básicos. Las paletas de agitación están controladas por un variador de velocidad controlado también por un PLC.

Ademas, se le ha dotado de una tolva inferior por donde se inyecta aire a presión, de manera controlada, para una mejor oxigenación.

El permanganato ha sido recibido en forma de bidones de 25 Kg en forma sólida provenientes de la empresa proveedora y se disolvió en un tanque de 1000 litros para conseguir una mezcla al 2,5% que permita su utilización sin tener el problema de una posible cristalización. Adosado al tanque de permanganato se colocó una bomba dosificadora con membranas de teflón que permitía la dosificación del permanganato al tanque mezclador y un dosificador de nitrato de plata.

El tiempo de residencia del agua en el tanque antes de salir por el rebosadero es de unos 37 minutos.

Los resultados obtenidos tras su análisis, se presentan a continuación:

Ratio KMnO₄/CN	4,5
Ratio AgNO₃/SCN	2
% CN detox	99
% Cu detox	98
% SCN detox	98
Q (m³/h)	8

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de detoxificación del agua de lixiviación cianurada de mina que comprende una fase inicial de
5 alcalinización mediante el empleo de un reactivo básico para elevar el punto final de pH a valores comprendidos en el
intervalo 9-13, una segunda fase de aireación y oxigenación mediante agitación y/o inyección de aire a presión, una
tercera fase de tratamiento con permanganato potásico y nitrato de plata y una fase final de floculación y decantación.

2. Procedimiento para la detoxificación del agua de lixiviación cianurada, según la reivindicación 1, **caracterizado**
10 porque la etapa de aireación se lleva a cabo mediante una agitación controlada de 500 a 1000 rpm y una inyección de
aire a presión, consiguiendo así un medio enriquecido en oxígeno.

3. Procedimiento para la detoxificación del agua de lixiviación cianurada, según la reivindicación 1, **caracterizado**
15 porque en la etapa de tratamiento de los compuestos cianurados cuando el efluente presenta una concentración inicial
de cobre en solución inferior a 10 ppm, se emplea como catalizador y ayudante de floculación un compuesto de dicho
elemento hasta superar la concentración anteriormente señalada.

4. Procedimiento para la detoxificación del agua de lixiviación cianurada, según la reivindicación 3, **caracterizado**
20 porque el compuesto de cobre es CuSO_4 .

5. Procedimiento para la detoxificación del agua de lixiviación cianurada, según las reivindicaciones anteriores,
caracterizado porque el agua obtenida presenta concentraciones de cianuro y cobre inferiores a 0,1 y 0,5 ppm, res-
pectivamente.



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 322 016

⑫ Nº de solicitud: 200802700

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 17.09.2008

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.: C02F 9/00 (2006.01)
C02F 1/72 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑯ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	EP 1506942 A1 (AB BIO VORTEX) 16.02.2005, reivindicaciones 1-4.	1-5
A	WO 2006011846 A1 (B.G. CONSULTING HB) 02.02.2006, reivindicaciones 1,2-7-11.	1-5
A	US 5078977 A (MUDDER et al.) 07.01.1992, columna 10, líneas 50-64; ejemplos 1-3.	1-5
A	US 5552062 A (STEVENSON) 03.09.1996, reivindicaciones 1-3.	1-3

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
28.05.2009

Examinador
V. Balmaseda Valencia

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C02F

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NPL, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 28.05.2009

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	1-5	SÍ
	Reivindicaciones		NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	1-5	SÍ
	Reivindicaciones		NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de **aplicación industrial**. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión:

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como ha sido publicada.

1. Documentos considerados:

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	EP 1506942 A1	16-02-2005
D02	WO 2006011846 A1	02-02-2006
D03	US 5078977 A	07-01-1992
D04	US 5552062 A	03-09-1996

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la presente invención es un procedimiento de detoxificación de aguas cianuradas de mina que comprende una fase de alcalinización, una fase de aireación y oxigenación, una fase de oxidación y finalmente una etapa de floculación.

El documento D01 se refiere a un dispositivo para purificación de aguas y un método de tratamiento de aguas con el mismo. Dicho método comprende una fase de oxigenación a presión, otra de oxidación con permanganato potásico y finalmente una etapa de floculación (reivindicaciones 1-4). El documento D02 describe un método y un aparato para el tratamiento de aguas residuales. Dicho método comprende una someter al agua residual a una etapa de presurización y su tratamiento con aire a presión. A su vez contempla el ajuste de pH (tanto en el tanque de presión como en el de flotación) así como la adición de agentes oxidantes (permanganato potásico) y agentes floculantes (reivindicaciones 1-11).

El documento de D03 divulga un procedimiento de recuperación de cianuro a partir de mezclas cianuradas que comprende una etapa de alcalinización a pH superior a 9, la volatilización de HCN generado con aire y una etapa de contacto con un material básico (columna 10, líneas 50-64; ejemplos 1-3). En el documento D04 se describe un método de tratamiento de aguas que contienen ión cianuro sin necesidad de ozonización ni irradiación con luz UVA en el que se eleva el pH mediante la adición de un agente neutralizante y se realiza una oxidación simultánea con aire (reivindicaciones 1-3).

Si bien todas las etapas comprendidas en el objeto de la presente invención son conocidas del estado de la técnica, ninguno de los documentos citados divulga un procedimiento de detoxificación del agua de lixiviación cianurada de minas que comprenda todas ellas en el orden y las condiciones experimentales reivindicadas consiguiendo con esto una simplificación de los procedimientos conocidos. Además no sería obvio para un experto en la materia llegar a este procedimiento a partir de los documentos citados. En consecuencia, se considera que el objeto de las reivindicaciones 1-5 es nuevo e implica actividad inventiva (Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P)