



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 345 928**

51 Int. Cl.:  
**C02F 1/72** (2006.01)  
**C02F 1/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02740442 .5**  
96 Fecha de presentación : **03.04.2002**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1385794**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.02.2004**

54 Título: **Procedimiento y dispositivo de tratamiento de líquidos que contienen cianuros.**

30 Prioridad: **03.04.2001 DE 101 16 371**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**06.10.2010**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**06.10.2010**

73 Titular/es: **A.C.K. Aqua Concept GmbH Karlsruhe  
Wikinger Strasse 9A  
76189 Karlsruhe, DE**

72 Inventor/es: **Sörensen, Martin y  
Weckenmann, Jürgen**

74 Agente: **Tomás Gil, Tesifonte Enrique**

ES 2 345 928 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 y dispositivo de tratamiento de líquidos que contienen cianuros.

5 La invención se refiere en primer lugar a un procedimiento para el tratamiento de líquidos, preferiblemente acuosos, con contenido en cianuro, según el preámbulo de la reivindicación 1. Además la invención se refiere a un dispositivo para el tratamiento de dichos líquidos.

10 Los compuestos de ciano, particularmente los cianuros, participan en numerosos procesos técnicos. Pueden emplearse por lo tanto como agentes adyuvantes o se originan como productos de valor o residuos.

15 En procesos de flotación, los cianuros son utilizados como los llamados agentes de empuje. En la instalación de lixiviación de cianuro se obtienen metales, particularmente metales nobles, por extracción con cianuros. Por lo tanto surgen complejos de cianuro metálico, que se desintegran por oxidación. Los líquidos con contenido en cianuro se producen también como aguas residuales de industrias galvanotécnicas. Además también las llamadas soluciones para separación para la desmetalización de superficies de la pieza a labrar a menudo están cargadas de cianuro. En los líquidos citados, los cianuros pueden estar contenidos en forma de cianuros libres y/o en una forma ligada al complejo.

20 El representante más conocido de procedimientos de desintoxicación convencionales es el procedimiento de lejía de hipoclorito sódico empleado desde hace mucho tiempo en la galvanotécnica. En el mismo se eliminan los iones metálicos del complejo cianídico por adición de grandes cantidades de hipoclorito sódico a la carga de aguas residuales a tratar y se oxida el cianuro. Al mismo tiempo surge también el amonio, el cual sin embargo reacciona adicionalmente con el excedente del hipoclorito sódico y se convierte en tricloramina mediante la monocloramina y la dicloramina. Como desventajas de este procedimiento deben nombrarse:

Elevado consumo de hipoclorito sódico, puesto que esta lejía debe ser añadida en excedentes grandes, porque una gran parte del hipoclorito sódico se descarga con el amonio que surge durante la desintoxicación.

30 Formación de compuestos halógenos orgánicos absorbibles en carbón activado, los cuales son medidos y sobrevalorados con el parámetro total AOX conocido al experto.

35 En el procedimiento de lejía de hipoclorito sódico, la problemática de la complejidad de iones metálicos por el amonio a causa de la transformación química de amonio con el cloro mediante la monocloramina y la dicloramina en la tricloramina es de una importancia comparativamente insignificante. La tricloramina no posee ninguna constante de complejidad notable para metales. Sin embargo estos compuestos son indeseados en aguas residuales, puesto que perturban de manera sostenible la biología de instalaciones clarificadoras y aguas. Además surgen durante la desintoxicación mediante hipoclorito sódico, según lo anteriormente mencionado, unos compuestos clororgánicos (AOX).

40 A este respecto la patente estadounidense US 5,120,451 divulga un procedimiento para la reducción del contenido de cianuro en una solución que contiene tanto iones de cianuro como también amoníaco disuelto. Por lo tanto es utilizada la lejía de hipoclorito (hipoclorito sódico) y la solución así tratada con una corriente de aire. La problemática arriba mencionada, particularmente del alto consumo de hipoclorito sódico, no se evita mediante el procedimiento según este documento de patente estadounidense.

45 La oxidación UV convencional igualmente conocida posee la ventaja respecto al procedimiento de lejía de hipoclorito sódico, de que no se forma ningún AOX, al contrario, se descompone un AOX eventualmente presente. Sin embargo se produce amonio, el cual por cierto no es tóxico, pero impide una precipitación completa de metal. La completa precipitación de metal es sin embargo uno de los objetivos esenciales de la desintoxicación de cianuro, independientemente de los procedimientos adoptados.

50 En la oxidación UV convencional, un fenómeno observado a menudo es que permanece una carga tratada, que cumple por cierto el valor límite pretendido poco después del final del tratamiento o el valor límite legalmente prescrito para metales, pero ya poco tiempo después excede nuevamente el valor límite, puesto que los complejos formados con otros formadores de complejo (cianuro) impiden una precipitación de metal. Un signo claro de esta problemática es el "azularse" las soluciones de cianuro cuproso después de la desintoxicación de cianuro por el complejo de tetramina de cobre.

60 El procedimiento de la oxidación UV convencional es conocido al experto. Por lo tanto al líquido acuoso que contiene cianuro habitualmente se añade al menos un oxidante, preferiblemente un peróxido como el peróxido de hidrógeno. El oxidante desintegra los cianuros libres y ligados al complejo en el líquido. Adicionalmente se irradia por lo tanto con luz ultravioleta. La luz ultravioleta sirve por lo tanto para la iniciación de la reacción de descomposición del cianuro. Puede emplearse luz UV por ejemplo con una longitud de onda de 153 nm hasta 405 nm, es decir, a partir del espectro UV total. Preferiblemente es utilizada sin embargo la luz UV-B rica en energía de la longitud de onda de 280 nm a 320 nm o luz UV-C de la longitud de onda de 200 nm hasta 280 nm. Son usadas frecuentemente unas lámparas UV tubulares extendidas por ejemplo en forma de tubos. Aquí pueden ser indicados unos valores para la densidad de energía de preferiblemente 100 a 200 W/cm de longitud de lámpara.

## ES 2 345 928 T3

Como estado de la técnica se puede hacer referencia por ejemplo a la WO 00/06498 del solicitante. Allí están representadas también etapas de post-tratamiento para productos gaseosos producidos durante el tratamiento, es decir el cianuro de hidrógeno, oxígeno y/o dióxido de carbono. Sobre la problemática arriba descrita sin embargo no se ha mencionado nada.

5

Conforme a ello, la invención se plantea el objetivo de evitar las desventajas arriba descritas del estado de la técnica. Particularmente deben ser solucionados de manera fiable los problemas relacionados y conforme a ello se pueden lograr los valores límites deseados.

10

Esta tarea se resuelve mediante el procedimiento con las características de la reivindicación 1 y el dispositivo con las características de la reivindicación 18. Las formas de realización preferidas del procedimiento según la invención están descritas en las reivindicaciones dependientes 2 a 17. El texto de todas las reivindicaciones hace referencia al contenido de esta descripción.

15

Con el procedimiento según la invención se crean los requisitos técnicos de proceso de disociar los complejos de amonio-metal que, como todos los compuestos, están sujetos a la ley del efecto de masas, mediante la expulsión (eliminación) del amonio por medio de la fase gaseosa. Después de esta transformación los iones metálicos se encuentran nuevamente libres en la solución y pueden ser eliminados de las aguas residuales por una precipitación clásica y en su caso en coherencia con una absorción a los llamados cambiadores selectivos según el estado de la técnica. El modo del procedimiento según la invención consiste por consiguiente en el tratamiento posterior/ulterior de cargas después de un tratamiento de oxidación y con rayos UV que da lugar a nuevos complejos de metal. En este la carga es complementada por una técnica de procesamiento según la invención que destruye los complejos surgidos y está acompañada por las ventajas siguientes:

25

- no hay formación alguna de complejos de metal-amonio

- precipitación de metal simple

- desintoxicación completa

30

- automatizabilidad del proceso total, porque se interceptan particularmente funciones erróneas de manera técnica de seguridad

35

- cumplimiento seguro de los valores límites de metal después de una precipitación y absorción selectiva subsiguiente en el cambiador de cationes

40

La consideración de la reivindicación 3 tiene en cuenta el hecho de que las aminas en dependencia de su valor pKs conducen a un valor pH óptimo para el desplazamiento del equilibrio entre los diferentes pares de ácido y de base. Las aminas pueden ser expulsadas o eliminadas solamente en la forma de bases no protonada, mientras que las formas protonadas no presentan ninguna presión de vapor mensurable. Ya que la presión parcial de algunos agentes complejantes inorgánicos depende del valor pH de la solución y una precipitación simultánea de los iones centrales es ventajosa, el rango del valor pH óptimo, como está representado en la reivindicación 3, oscila entre pH=9 y pH=14.

45

Otro perfeccionamiento ventajoso del procedimiento según la invención refleja la reivindicación 4. En la misma se citan los oxidantes preferidos.

50

Según la reivindicación 5 es usado el aire como gas portador que se produce conforme a la reivindicación 6 preferiblemente mediante un soplante, o de la manera correspondiente en casos especialmente particulares como viene detallado en la reivindicación 7 mediante un soplante de gas propulsado por un fluido. Para aumentar la eficiencia, el contacto entre la corriente de gas portador puede establecerse, como está descrito en la reivindicación 8, no solamente por una ventilación en el recipiente de cargas, sino particularmente también, como está representado en la reivindicación 9, en un aparato de transferencia de sustancias separado, que puede estar llenado con cuerpos de llenado para el aumento de las superficies. El guiado de la corriente de gas en el aparato de transferencia de sustancias puede efectuarse en la corriente continua, o en la contracorriente o corriente cruzada. Conforme a la reivindicación 10, el aparato de transferencia de sustancias puede ser llenado con cuerpos de llenado o equipado con pulverizadores, para el aumento de la superficie de (contacto) entre la fase gaseosa y la fase líquida. Bajo condiciones especiales, la ejecución del aparato de transferencia de sustancias se demuestra ventajosa como columna de platos conforme a la reivindicación 11.

55

60

Habiendo requisitos óptimos, el proceso puede estar terminado tras el pasaje único del aparato de transferencia de sustancias conforme a la reivindicación 12. En caso de reacciones lentas, la repetición múltiple del post- tratamiento según la reivindicación 13 se demuestra ventajosa para eliminar los agentes complejantes inorgánicos.

65

La alimentación de energía térmica acelera la cinética del proceso, por lo tanto el calentamiento según la reivindicación 14 es ventajoso. Por lo tanto la energía puede ser producida y alimentada de diferentes maneras. La reivindicación 15 describe el calentamiento mediante energía eléctrica por medio de calefactores de inmersión, la reivindicación 16 mediante irradiación UV, teniendo esta última aún la ventaja de una oxidación ulterior de compuestos orgánicos. La reivindicación 17 describe la aplicación de un calefactor por agua caliente mediante intercambiador de calor para la alimentación de energía térmica.

## ES 2 345 928 T3

Las características descritas así como las ulteriores de la invención resultan de los sucesivos ejemplos, de la figura y las reivindicaciones secundarias. Aquí, las características individuales pueden ser realizadas en cada caso por sí solas o en combinación entre sí.

5 En los dibujos se ilustran:

Figura 1 el diagrama de bloques de un dispositivo según la invención, del cual se puede deducir también el modo de procedimiento según la invención.

10 El líquido desintoxicado anteriormente con contenido en cianuro (1a) según la figura 1 está mostrado en el recipiente de cargas (1). El líquido es guiado mediante la bomba (2) a través de las tuberías (3) mediante el aparato de transferencia de sustancias (4), en el cual un soplante (5) lleva el gas (en el presente caso el aire) en la corriente de líquido. La solución empobrecida en amonio vuelve mediante el retorno (6) al recipiente. En el recipiente de cargas están montados aireadores (7), mediante los cuales un soplante (8) gasifica el líquido (en este caso con aire), para soplar el amonio fuera. Las calefacciones (9) para el calentamiento del líquido pueden (según mostrado) ser incorporadas en el recipiente o en las tuberías. El tratamiento con rayos UV (10) está incorporado habitualmente en las tuberías.

### Ejemplos de aplicación

20 Ejemplo de aplicación 1

Se añade un contenido de peróxido de hidrógeno a 4 m<sup>3</sup> de aguas residuales con un contenido de aprox. 38 kg en cianuro de cobre, luego cuando ha bajado el valor del pH se irradia de la manera habitual con luz ultravioleta. Una vez terminado el tratamiento con rayos UV, la concentración de cianuro es de aprox. 0,1 mg/l. El valor del cobre tras una prueba de precipitación es de 17,3 mg/l. En cuanto se haya realizado el tratamiento posterior/ulterior de las aguas residuales y la eliminación del amonio según la figura 1 se pueden lograr valores de metal satisfactorios por la precipitación/filtración. En las aguas residuales precipitadas son disueltos aún 0,46 mg/l de cobre.

30 Ejemplo de aplicación 2

1 m<sup>3</sup> de concentrado de aguas residuales con un contenido en cianuro de aprox. 63 kg contiene además de níquel aún unas cantidades considerables de hierro. Después de la dosificación de peróxido de hidrógeno, cuando ha bajado el valor pH, se irradia luz ultravioleta de la manera habitual bajo una adición ulterior de peróxido de hidrógeno.

35 Una vez terminado el tratamiento UV, la concentración de cianuro es de aprox. 0,2 mg/l. El valor del níquel tras una prueba de precipitación es de 3,8 mg/l, el del hierro es de 0,31 mg/l. En cuanto se haya efectuado el tratamiento posterior/ulterior de la aguas residuales y la eliminación del amonio según la figura 1 se pueden lograr valores de níquel satisfactorios por la precipitación/filtración. En las aguas residuales son disueltos solamente 0,44 mg/l de níquel.

### 40 Documentos citados en la descripción

Esta lista de los documentos relacionados por el solicitante ha sido recopilada exclusivamente para la información del lector y no forma parte del documento de patente europea. La misma ha sido confeccionada con la mayor diligencia; la OEP sin embargo no asume responsabilidad alguna por eventuales errores u omisiones.

### Documentos de patente mencionados en la descripción

- US 5120451 A [0006]
- WO 0006498 A [0010]

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para el tratamiento, preferiblemente de líquidos acuosos con contenido en cianuro, en el cual el líquido es tratado con al menos un oxidante en combinación con luz ultravioleta, particularmente en un llamado recipiente de cargas, **caracterizado** por el hecho de que en al menos una etapa de tratamiento posterior/ulterior el líquido tratado de esta manera es llevado en contacto intenso con una corriente de gas, de modo que una corriente de sustancias pasa de la fase líquida a la fase gaseosa.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** por el hecho de que el amonio presente o formado en el líquido es expulsado por la corriente de gas.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, **caracterizado** por el hecho de que en la etapa del post-tratamiento el líquido es llevado en contacto con la corriente de gas, con un valor pH de al menos 7, preferiblemente con un valor pH de > 9, particularmente con un valor pH de entre 9 y 14.
- 20 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por el hecho de que el oxidante es un peróxido, particularmente un peróxido de hidrógeno.
- 25 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por el hecho de que la corriente de gas es aire.
- 30 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por el hecho de que la corriente de gas es conducida por al menos un soplante.
- 35 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por el hecho de que la corriente de gas es conducida por al menos un eyector de chorro según el principio de Venturi.
- 40 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por el hecho de que la corriente de gas es introducida por al menos un aireador en un tanque de líquido, particularmente el recipiente de cargas.
- 45 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por el hecho de que el intenso contacto con la corriente de gas es efectuado en al menos un aparato de transferencia de sustancias, en el cual el gas y el líquido se llevan en contacto intenso en la contracorriente, en la corriente cruzada o en la contracorriente cruzada.
- 50 10. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado** por el hecho de que el aparato de transferencia de sustancias es al menos una columna de cuerpo de llenado o al menos una columna pulverizadora.
- 55 11. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado** por el hecho de que el aparato de transferencia de sustancias es al menos una columna de platos.
- 60 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 11, **caracterizado** por el hecho de que después de un solo pasaje en el aparato de transferencia de sustancias, el líquido abandona el sistema total.
- 65 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 11, **caracterizado** por el hecho de que después de haber pasado el aparato de transferencia de sustancias el líquido retorna al recipiente de cargas y luego es bombeado de nuevo a través del aparato de transferencia de sustancias.
- 70 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por el hecho de que durante el post-tratamiento con la corriente de gas es suministrada energía térmica al líquido a tratar.
- 75 15. Procedimiento según la reivindicación 14, **caracterizado** por el hecho de que la energía térmica es generada eléctricamente e introducida en el líquido preferiblemente por calefactores de inmersión.
- 80 16. Procedimiento según la reivindicación 14, **caracterizado** por el hecho de que la energía térmica es introducida en el líquido por un reactor UV.
- 85 17. Procedimiento según la reivindicación 14, **caracterizado** por el hecho de que la energía térmica es introducida en el líquido por un intercambiador de calor.
- 90 18. Dispositivo para el tratamiento de líquidos, preferiblemente acuosos, con contenido en cianuro, con un recipiente (1) para la admisión del líquido, al menos un soplante (5, 8) para aportar al líquido una corriente de gas, así como
- una bomba (2),
  - un aparato de transferencia de sustancias (4),
  - al menos un calefactor (9), y
  - al menos un dispositivo de tratamiento UV (10).

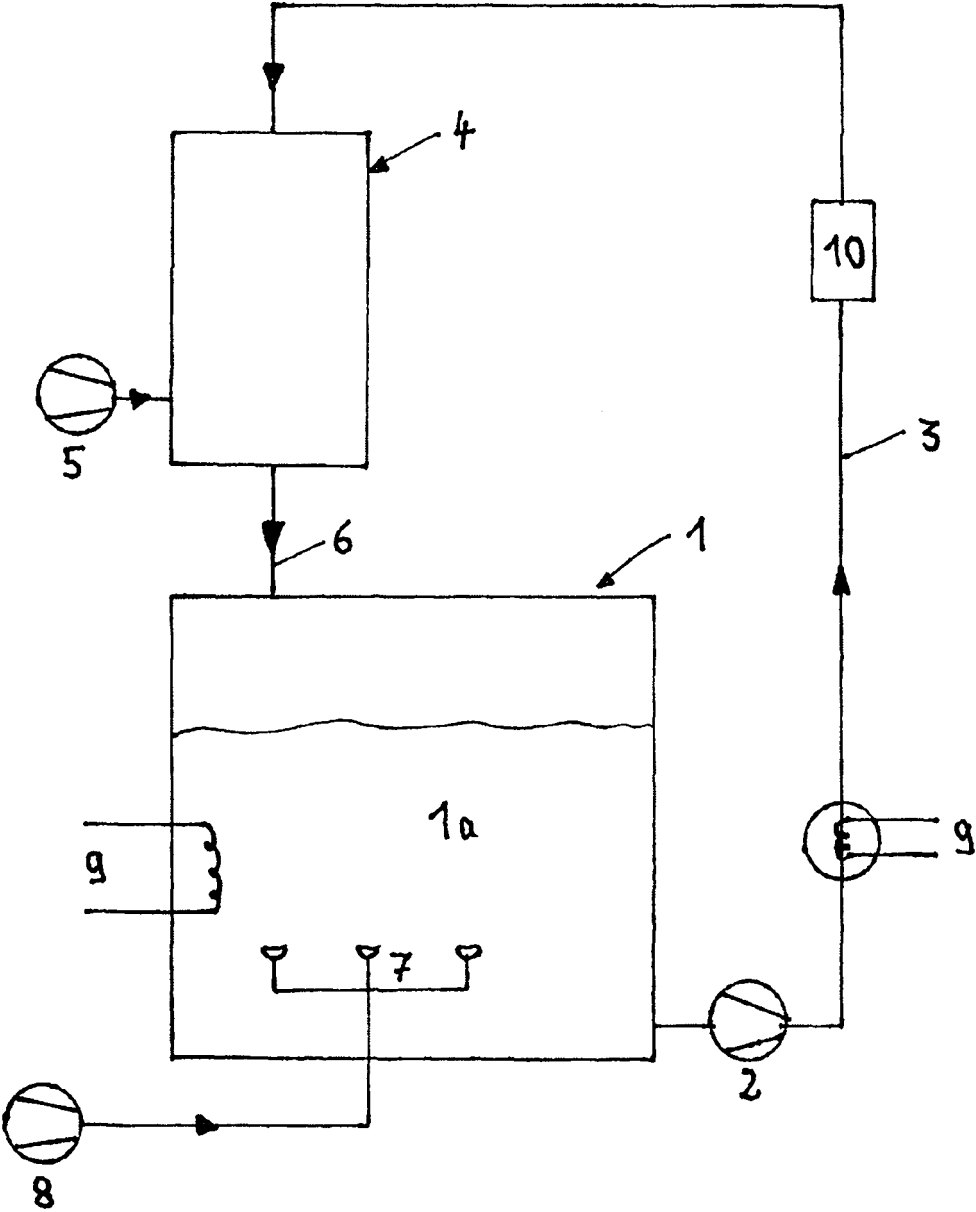


Figura 1