

- 97 GJ/ ton for copper and 49 GJ/ ton for zinc (see ref. 13, p.31-5).
15. Muraviev, D.; Gonzalo, A.; Valiente, M. *Anal. Chem.*, **1995**, 67, 3028.
 16. Muraviev, D.; Chanov, A.V.; Denisov, A.M.; Omarova, F.M.; Tuikina, S.R. *React. Polym.*, **1992**, 17, 29.
 17. Tiselius, A. *Arkiv Kemi Mineral. Geol.*, **1943**, 16A(18), 1.
 18. Seaborg, G.T. *Science*, **1946**, 104, 379.
 19. Spedding, F.H.; Fulmer, E.I.; Butler, T.A.; Gladrow, E.M.; Gobush, M.; Porter, P.E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1947**, 69, 2812.
 20. Spedding, F.H.; Powell, J.E.; Fulmer, E.I.; Butler, T.A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, 72, 2354.
 21. Spedding, F.H.; Powell, J.E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 76, 2546.
 22. Spedding, F.H.; Powell, J.E.; Wheelwright, E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 76, 2557.
 23. Shepard, C.C.; Tiselius, A. *Disc. Farad. Soc.*, **1949**, 7, 275.
 24. Li, C.H.; Tiselius, A.; Pederson, K.O.; Hagdahl, L.; Carstensen, H. *J. Biol. Chem.*, **1951**, 190, 317.
 25. Chen, L.; Xin, W.; Dong, C.; Wu, W.; Yue, S. In *Ion Exchange and Solvent Extraction*, Marinsky, Vol. 12, J.A.; Marcus, Y., Eds.; Marcel Dekker: New York, 1995, p.1.
 26. Brzyska, W.; Soltysiak, I.; Cydan, J. *Przem. Chem.*, **1989**, 68(11), 510.
 27. Brandel, B.; Brzyska, W. *Przem. Chem.*, **1991**, 70(1), 39.
 28. Jouy, A.D.; Coursier, J. *Bull. Soc. Chim. France*, **1958**, 323.
 29. Gorshkov, V.I.; Muraviev, D.; Warshawsky, A. *Solvent Extr. Ion Exch.*, **1996**, accepted for publication.
 30. Katti, A.M.; Guiochon, G. *J. Chromatogr.*, **1988**, 449, 25.
 31. Goishan-Shirazi, S.; Guiochon, G. *Anal. Chem.*, **1989**, 61, 1960.
 32. Ramsey, R.S.; Katti, A.M.; Guiochon, G. *Anal. Chem.*, **1990**, 62, 2557.
 33. Zhu, J.; Katti, A.M.; Guiochon, G. *Anal. Chem.*, **1991**, 63, 2183.
 34. Gorshkov, V.I. In *Ion Exchange and Solvent Extraction*, Marinsky, J.A.; Marcus, Y., Eds.; Marcel Dekker: New York, 1995, p.29.
 35. Hajian, H.G., Sr., Pecsok, R.L. *Working Safely in the Chemistry Laboratory*, ACS: Washington, DC (1994), p.40.

36. Strictly speaking, the loading of each column should proceed until the ion-exchange equilibrium is achieved. This can be done by using a two-column set-up at each stage, so that the first column is working in the "up-to-breakthrough" mode of operation, while the second continues being equilibrated with the respective solution. After equilibration, stripping and preparation of this column for the next run, solution flux leaving the first column can be reswitched to the inlet of second one, while the first column is now operating in an "equilibration" mode.

LEGENDS TO FIGURES

- Fig.1. Scheme of three columns set-up used in the TIEF experiment. Loading cycle (straight line) and stripping cycle (dotted line), see text.
- Fig.2. Conceptual scheme of TIEF technique for separation of 4 components mixture. a) System of three columns connected in series, b) Frontal separation of **A** in loading and c) Reverse frontal separation of **B**, **C** and **D** in stripping.
- Fig.3. Breakthrough curves for separation of 4 components mixture on Lewatit TP-207 resin a) loading and b) stripping. (○) Zn^{2+} , (□) Mg^{2+} , (Δ) Cu^{2+} and (∇) Al^{3+} .
- Fig.4. Breakthrough curves for separation of 3 components mixture on Lewatit R 250-K resin a) loading and b) stripping. (○) Zn^{2+} , (□) Mg^{2+} and (∇) Al^{3+} .
- Fig.5. Breakthrough curves for separation of 2 components mixture on Lewatit TP-207 resin a) loading and b) stripping. (○) Zn^{2+} and (□) Mg^{2+} .
- Fig.6. Concentration-volume histories of a) frontal separation of (○) Zn^{2+} , (□) Mg^{2+} , (Δ) Cu^{2+} and (∇) Al^{3+} in three columns set-up, and reverse frontal separation of b) Cu^{2+} , c) Al^{3+} and d) Zn^{2+} .
- Fig.7. Purity-volume histories for a) Mg^{2+} , b) Cu^{2+} , c) Al^{3+} and d) Zn^{2+} (see text).

Table 1. General conditions for separation of quadri-components mixture in 3 columns by using TIEF technique.

1st column		2nd column		3rd column	
prod ^a	α	prod ^a	α	prod ^a	α
D	$\alpha_C^D > 1$	C	$\alpha_B^C > 1$	B	$\alpha_A^B > 1$
	$\alpha_B^D > 1$		$\alpha_A^C > 1$		
	$\alpha_A^D > 1$				
A	$\alpha_A^B > 1$	A	$\alpha_A^B > 1$	A	$\alpha_A^B > 1$
	$\alpha_A^C > 1$		$\alpha_A^C > 1$		
	$\alpha_A^D > 1$				

^a The products to be obtained in a pure state.

Table 2. Separation equilibrium coefficients of metal ions on Lewatit TP-207 and Lewatit R 250-K.

Number of Components	Resin	α_{Mg}^{Cu}	α_{Zn}^{Cu}	α_{Al}^{Cu}	α_{Mg}^{Al}	α_{Zn}^{Al}	α_{Mg}^{Zn}
4	TP-207	95.9	29.8	6.9	15.6	4.6	3.3
3	R 250-K	-	-	-	1,230.3	157.1	6.6
2	TP-207	-	-	-	-	-	15.8

Table 3. Purity and yield of products obtained in separation of Mg-Zn-Al-Cu mixture by using TIEF technique.

Metal	Initial	Purity Average	Maximun	Yield of >95% purity product
Cu	37.5%	96.1%	>99.9%	83.9%
Al	9.8%	98.8%	>99.9%	97.6%
Zn	38.3%	95.1%	97.7%	77.3%
Mg	14.4%	-	100%	-

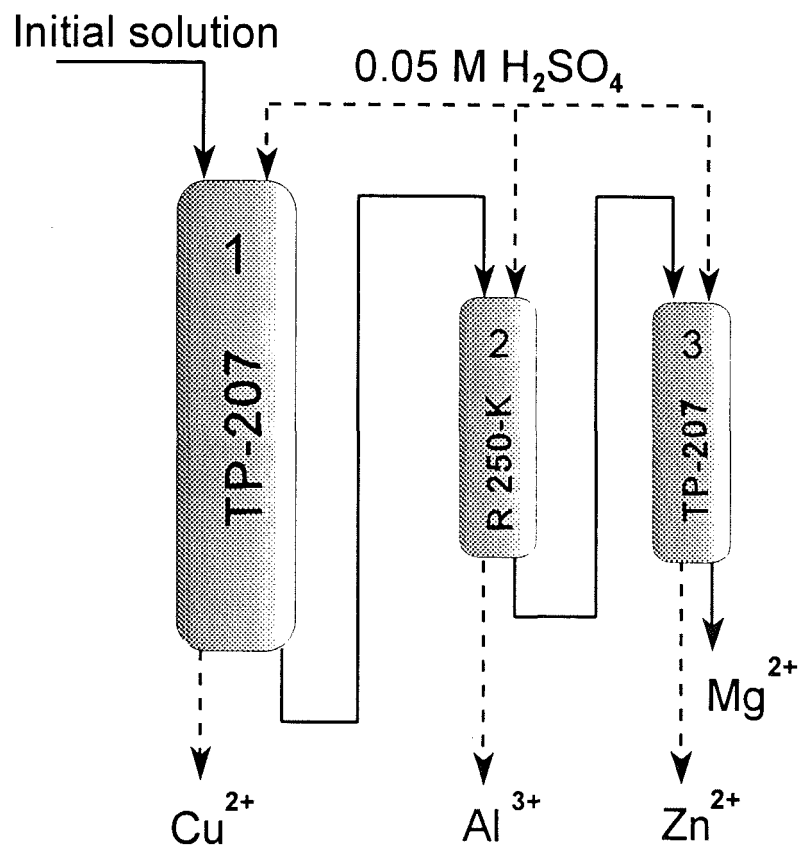


Fig. 1

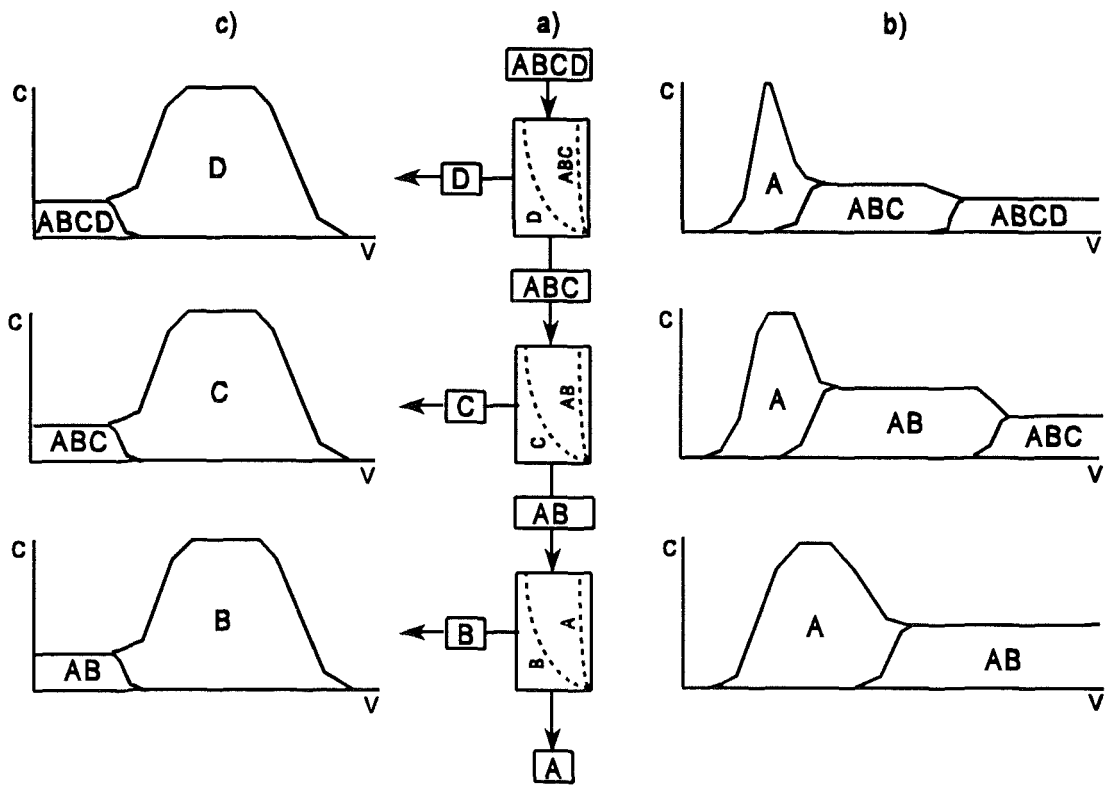


Fig. 2

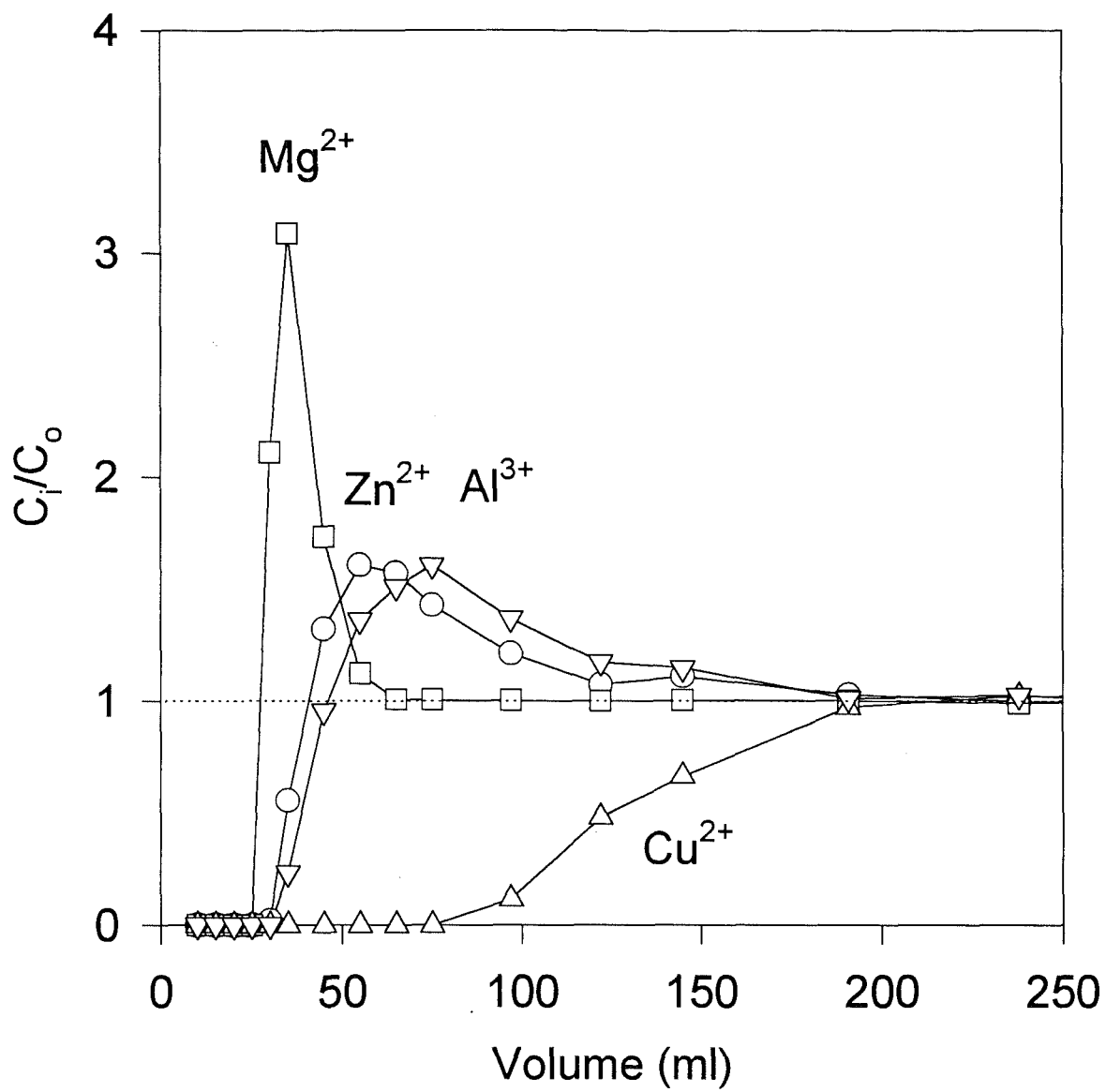


Fig. 3a

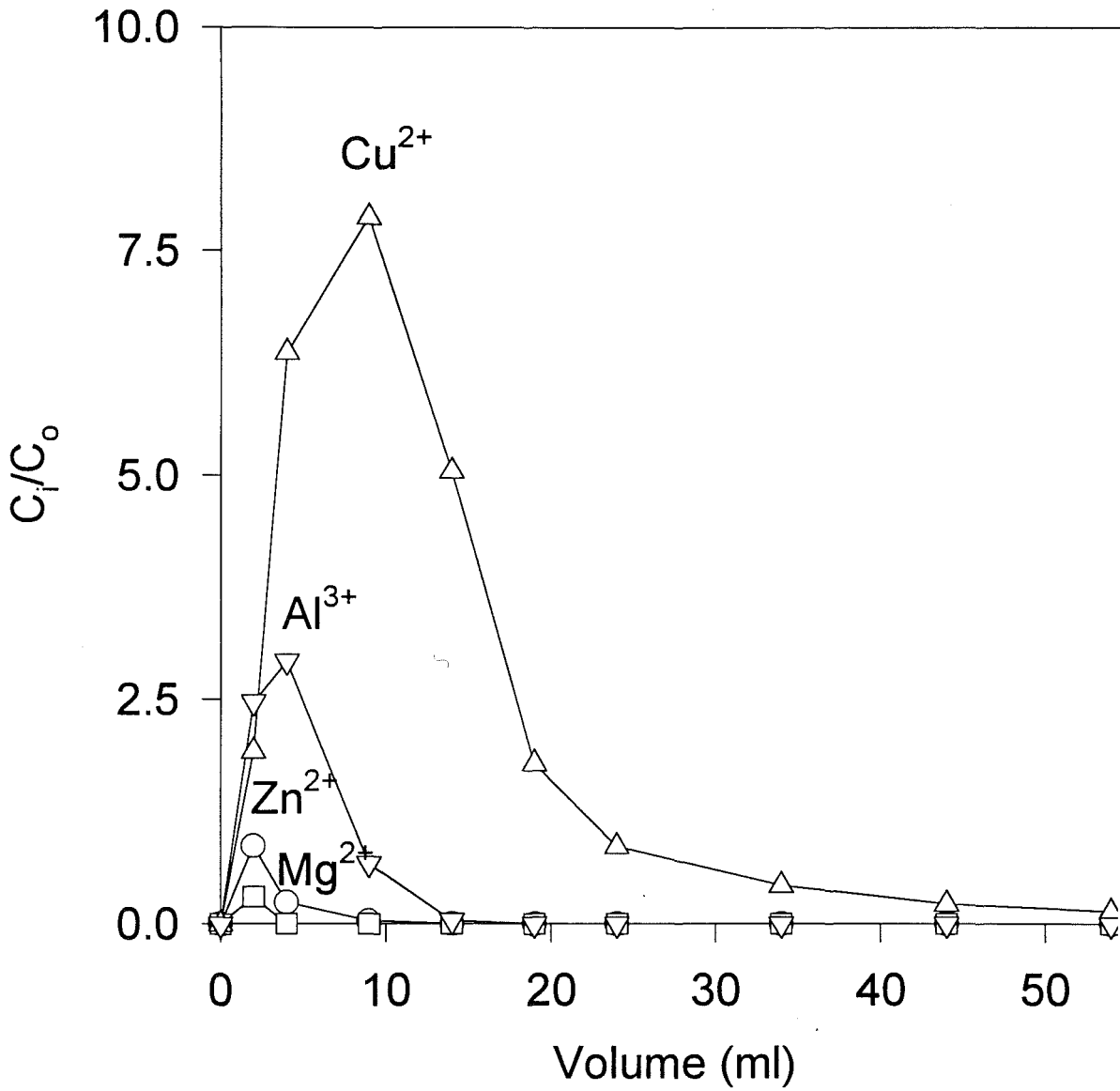


Fig. 3b

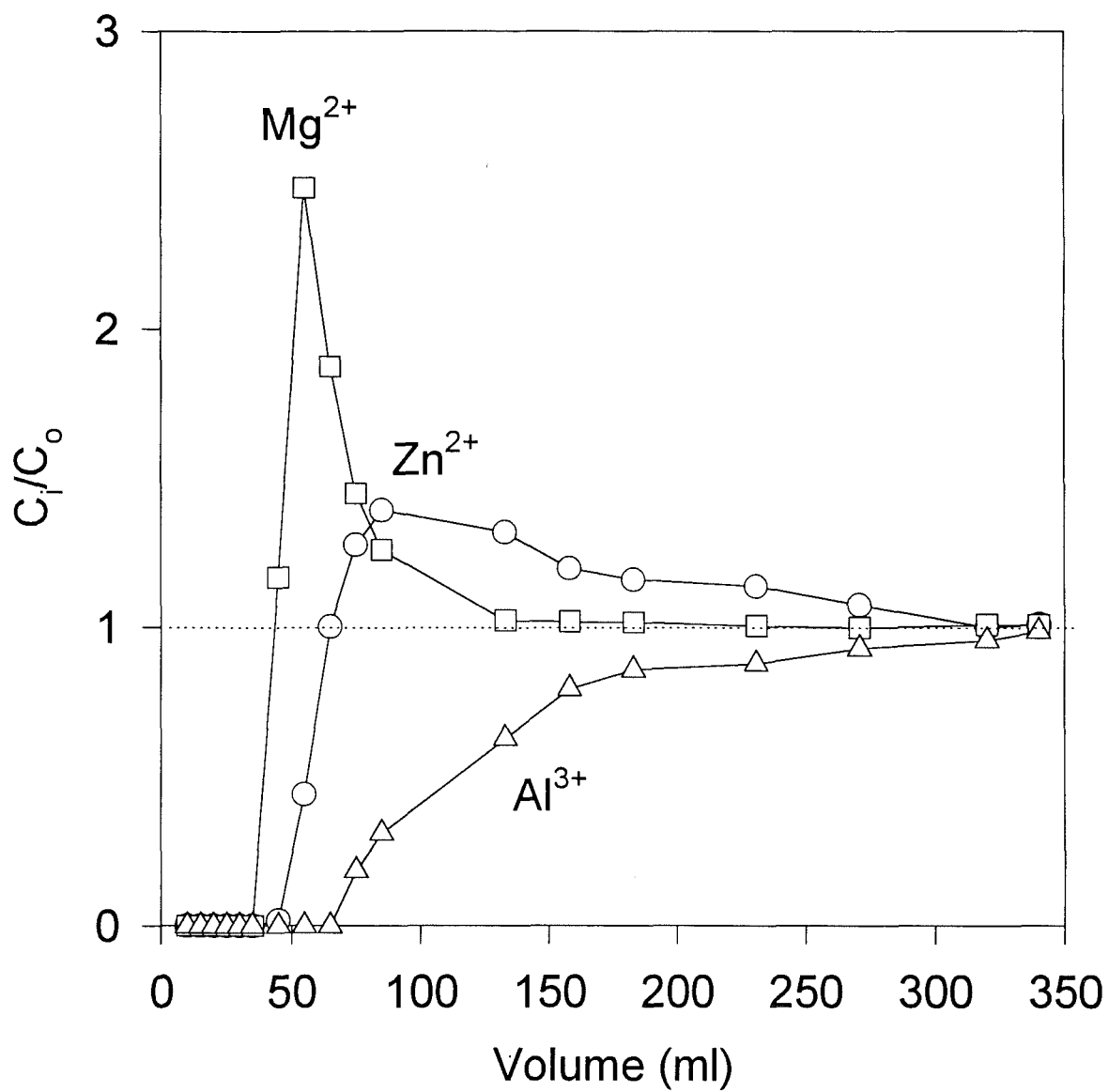


Fig. 4a

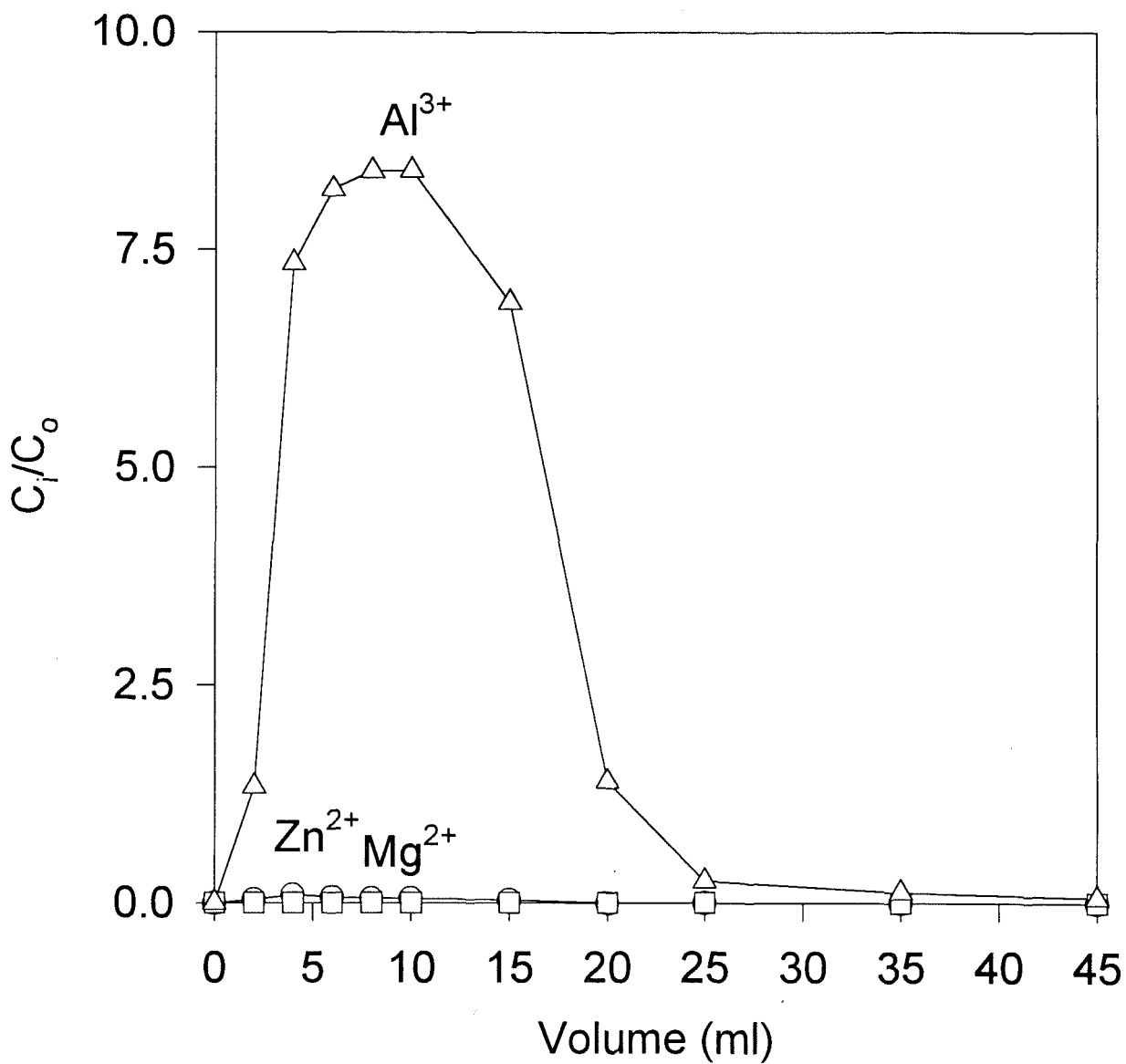


Fig. 4b

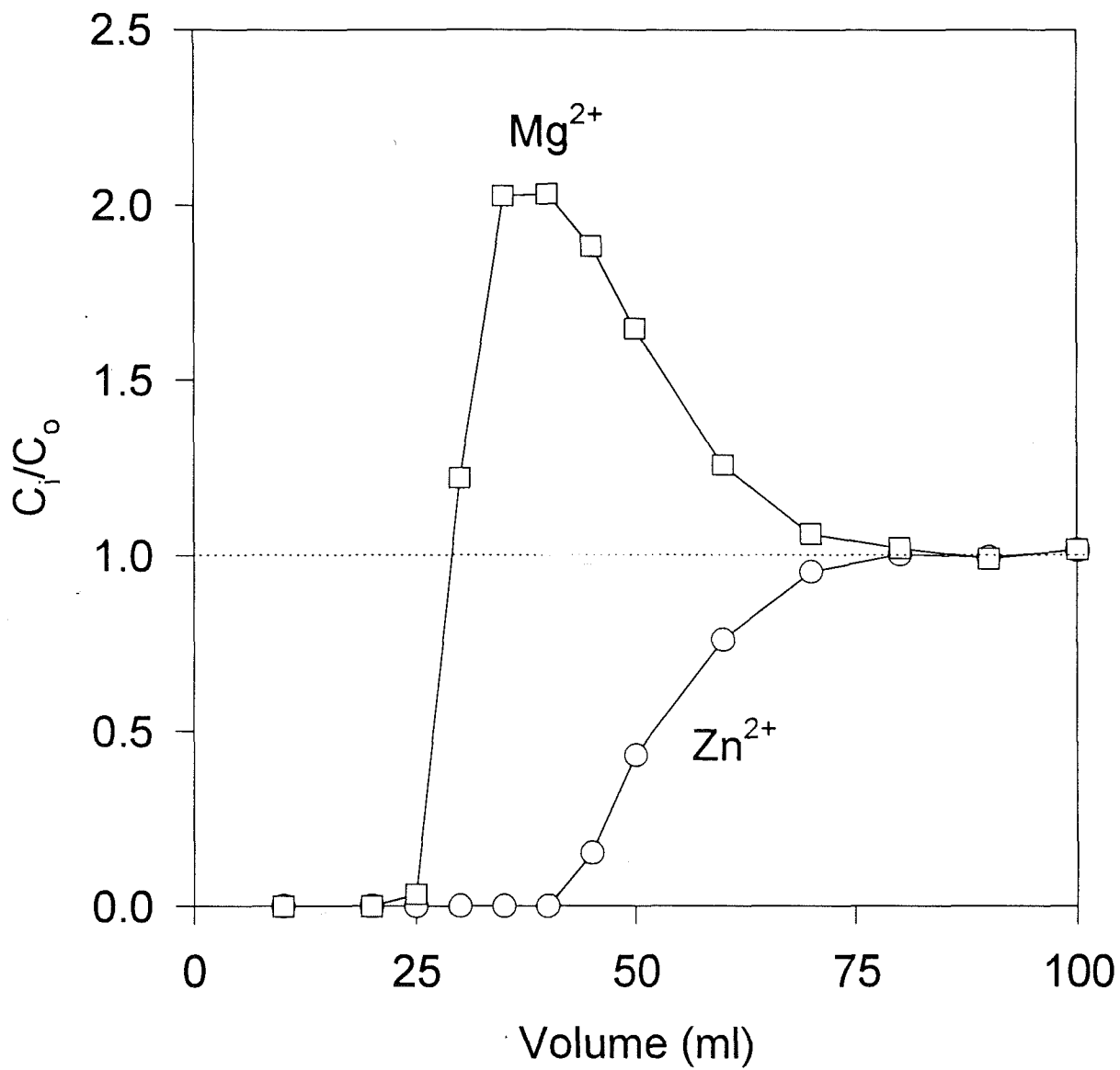


Fig. 5a

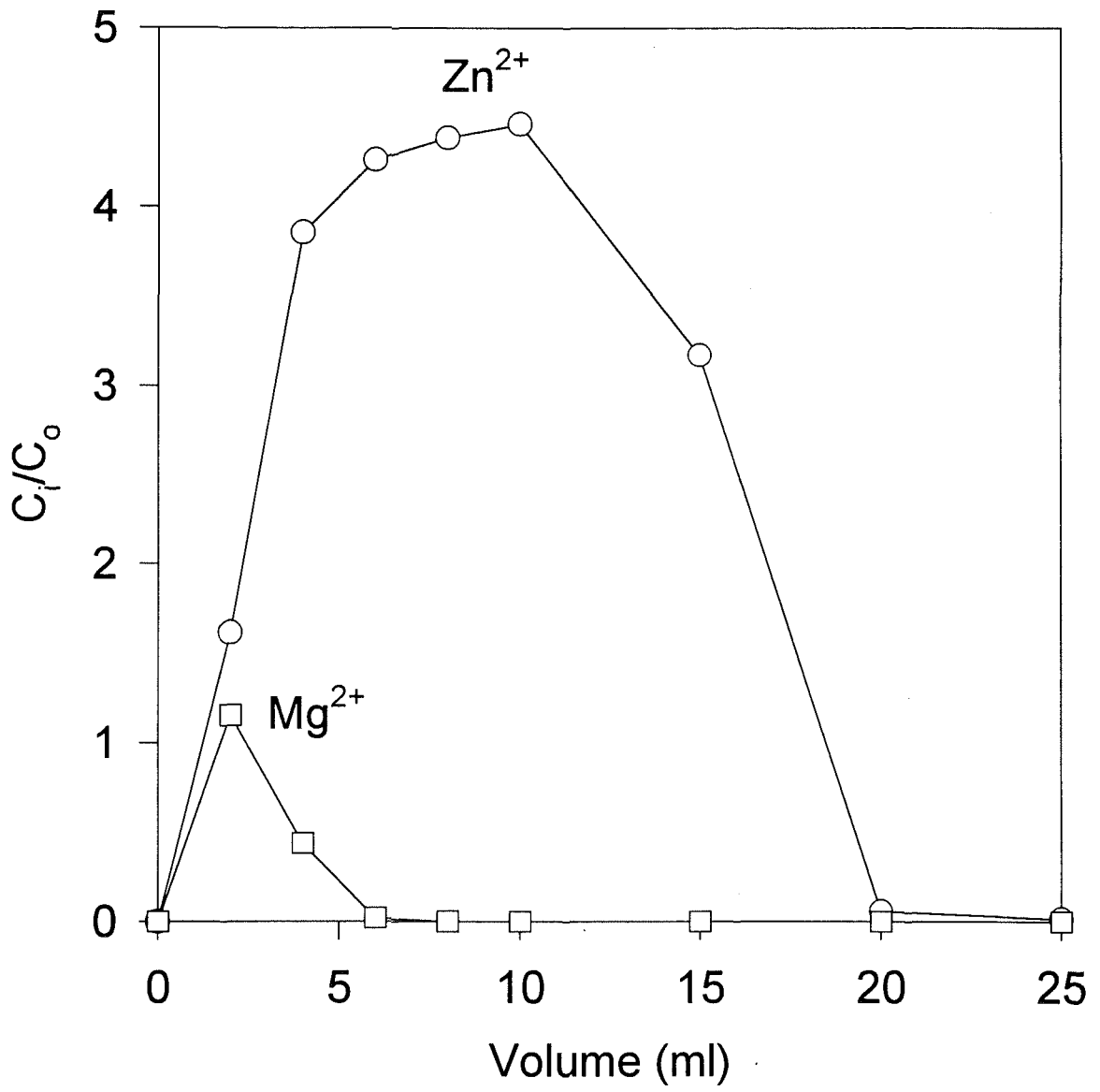


Fig. 5b

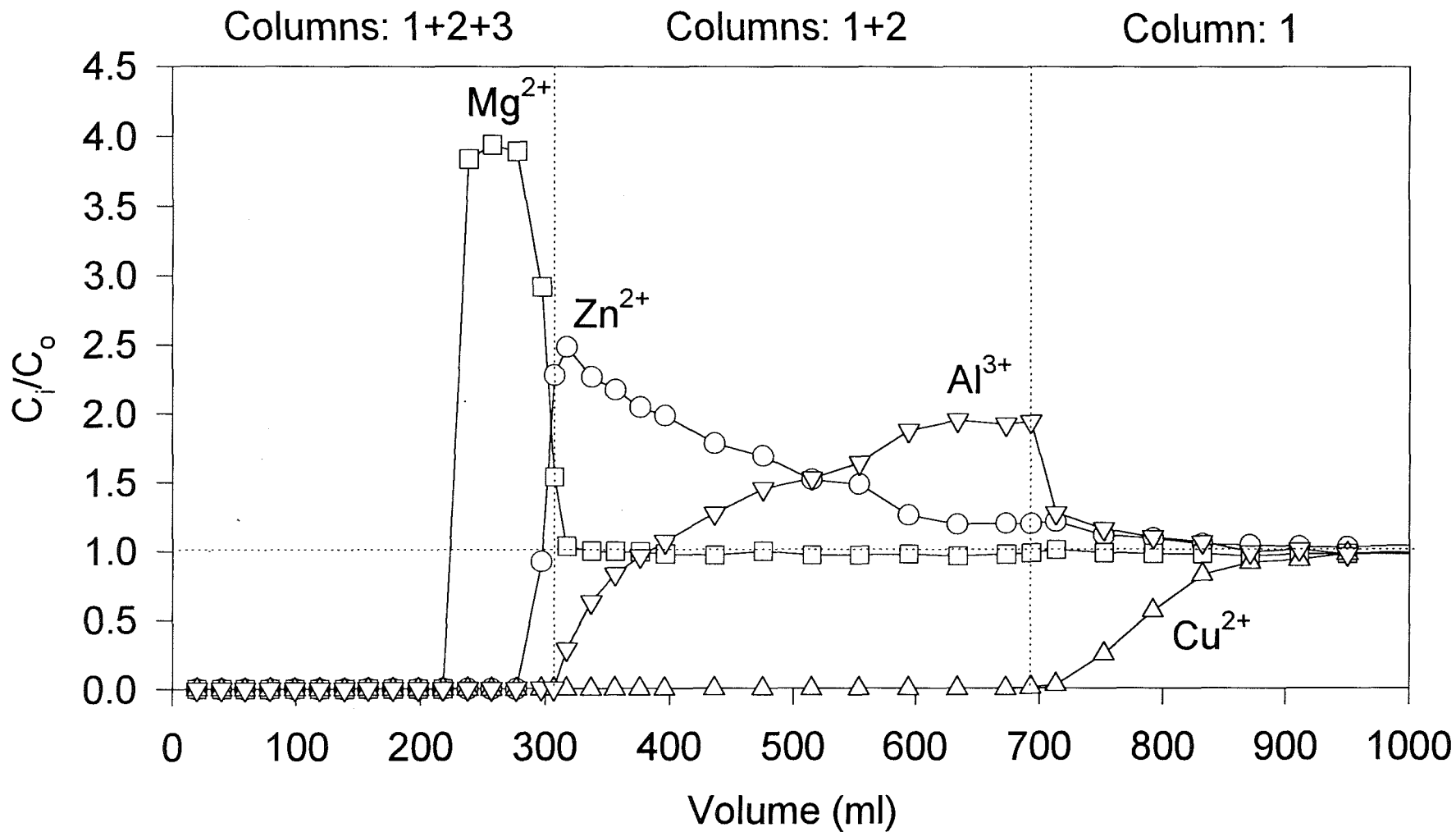


Fig. 6a

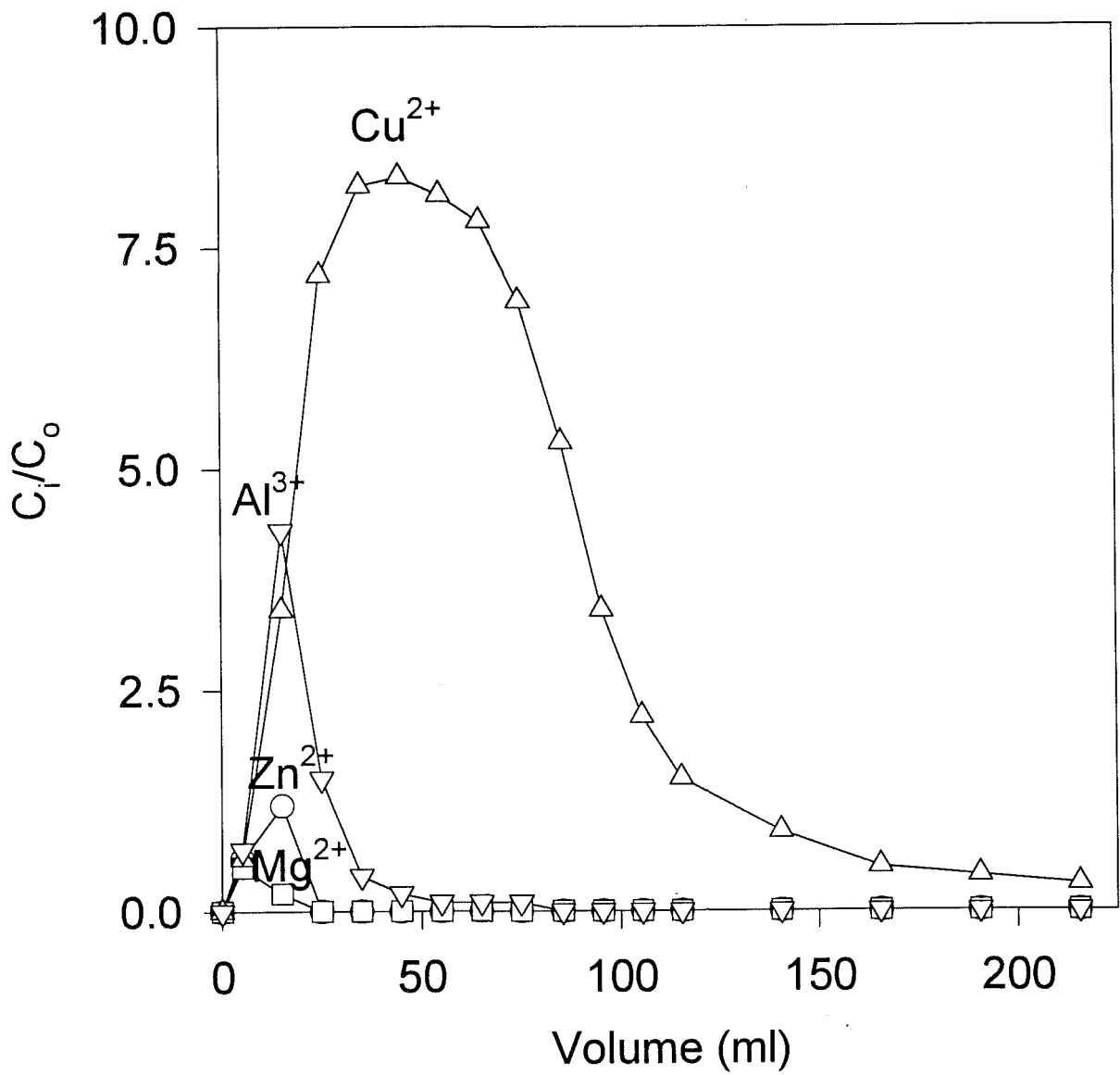


Fig. 6b

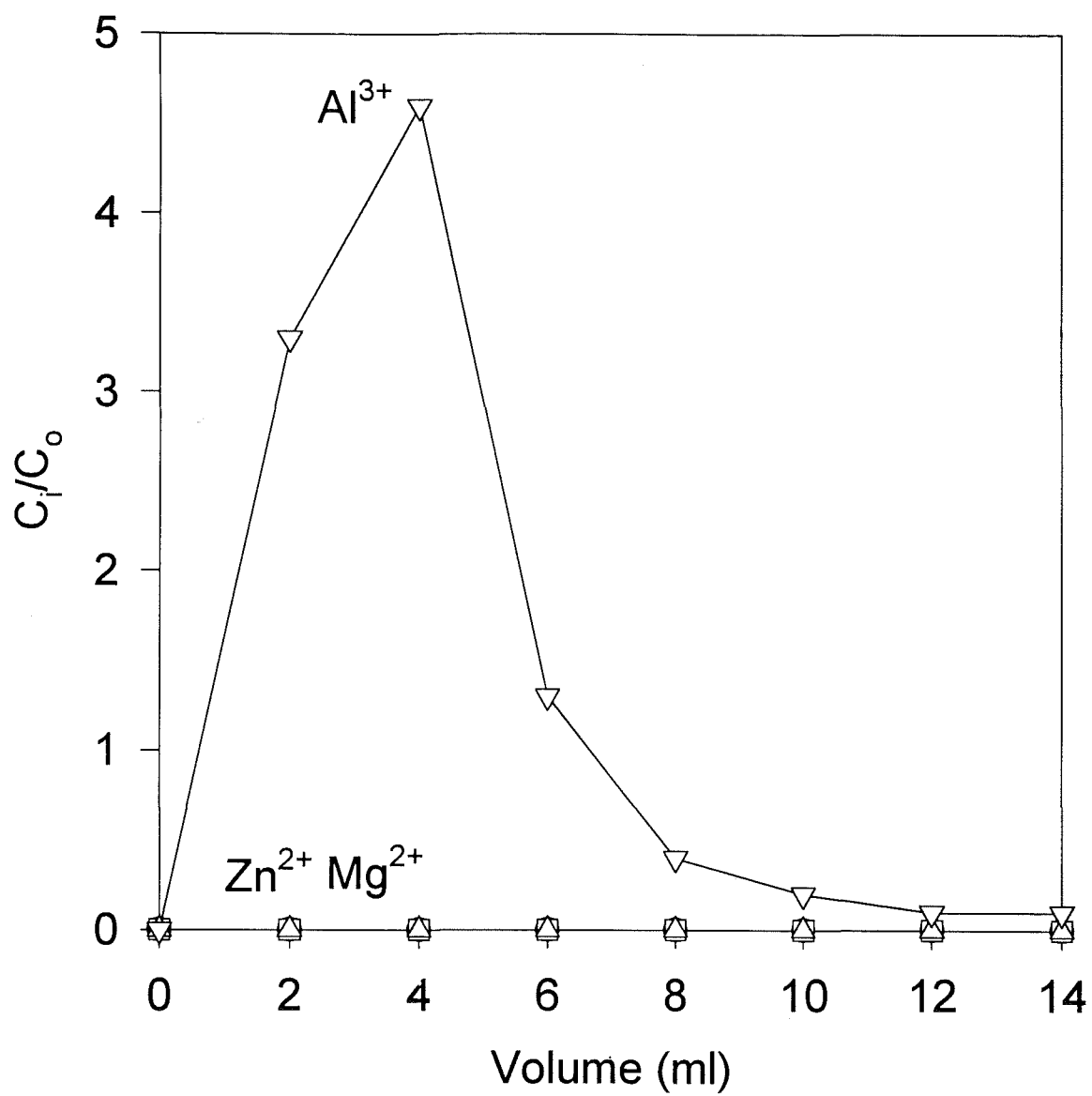


Fig. 6c

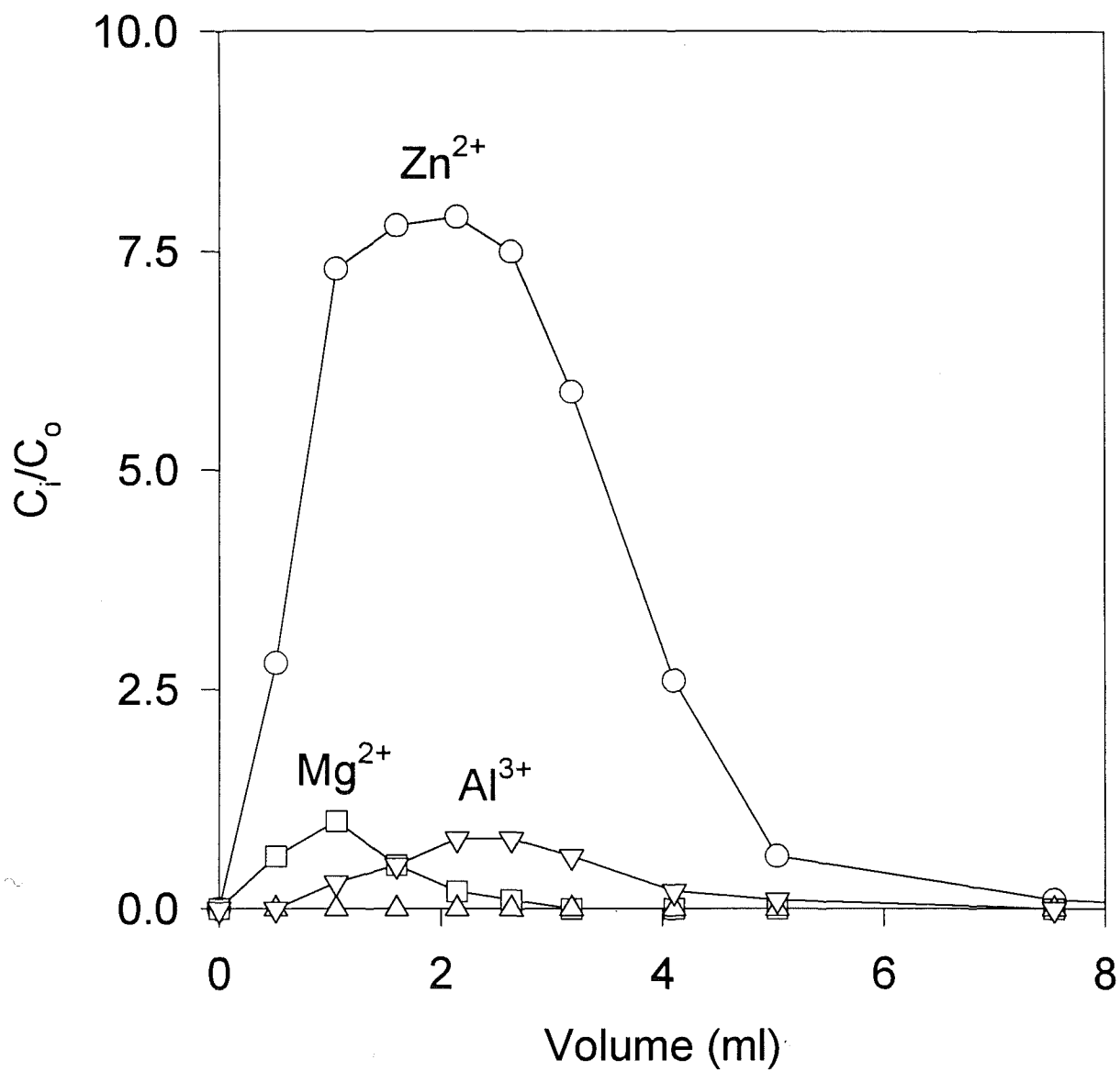


Fig. 6d

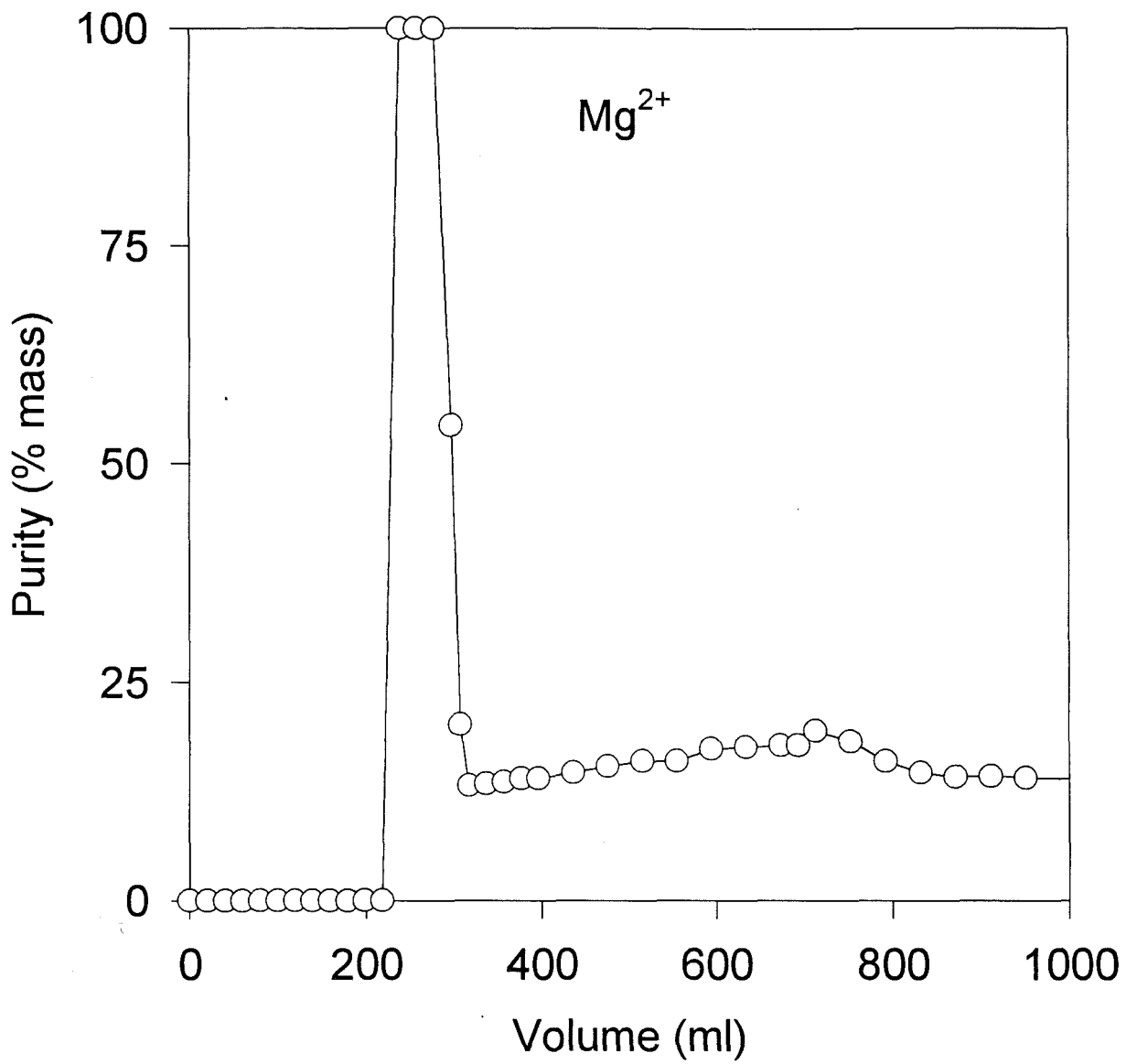


Fig. 7a

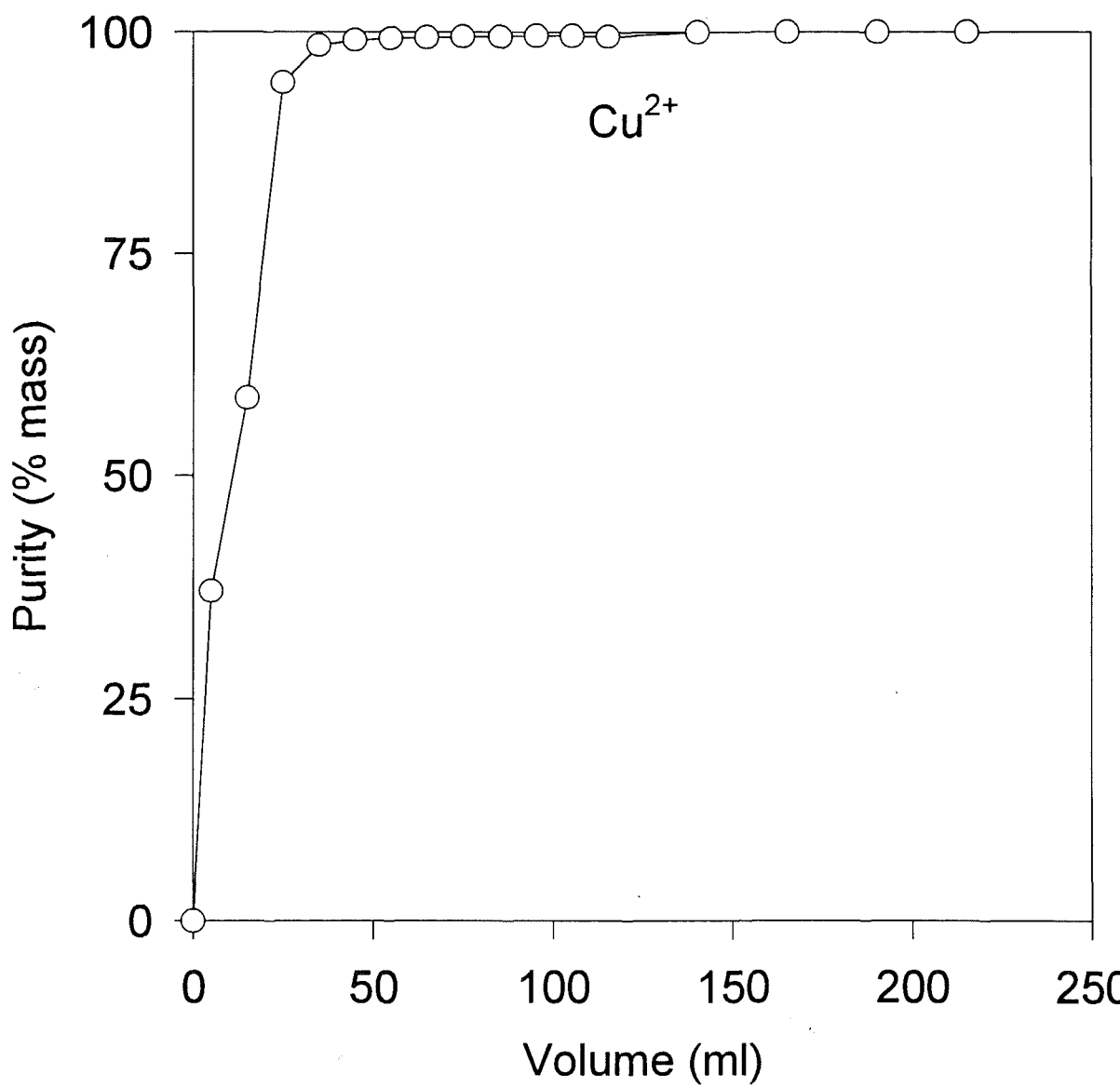


Fig. 7b

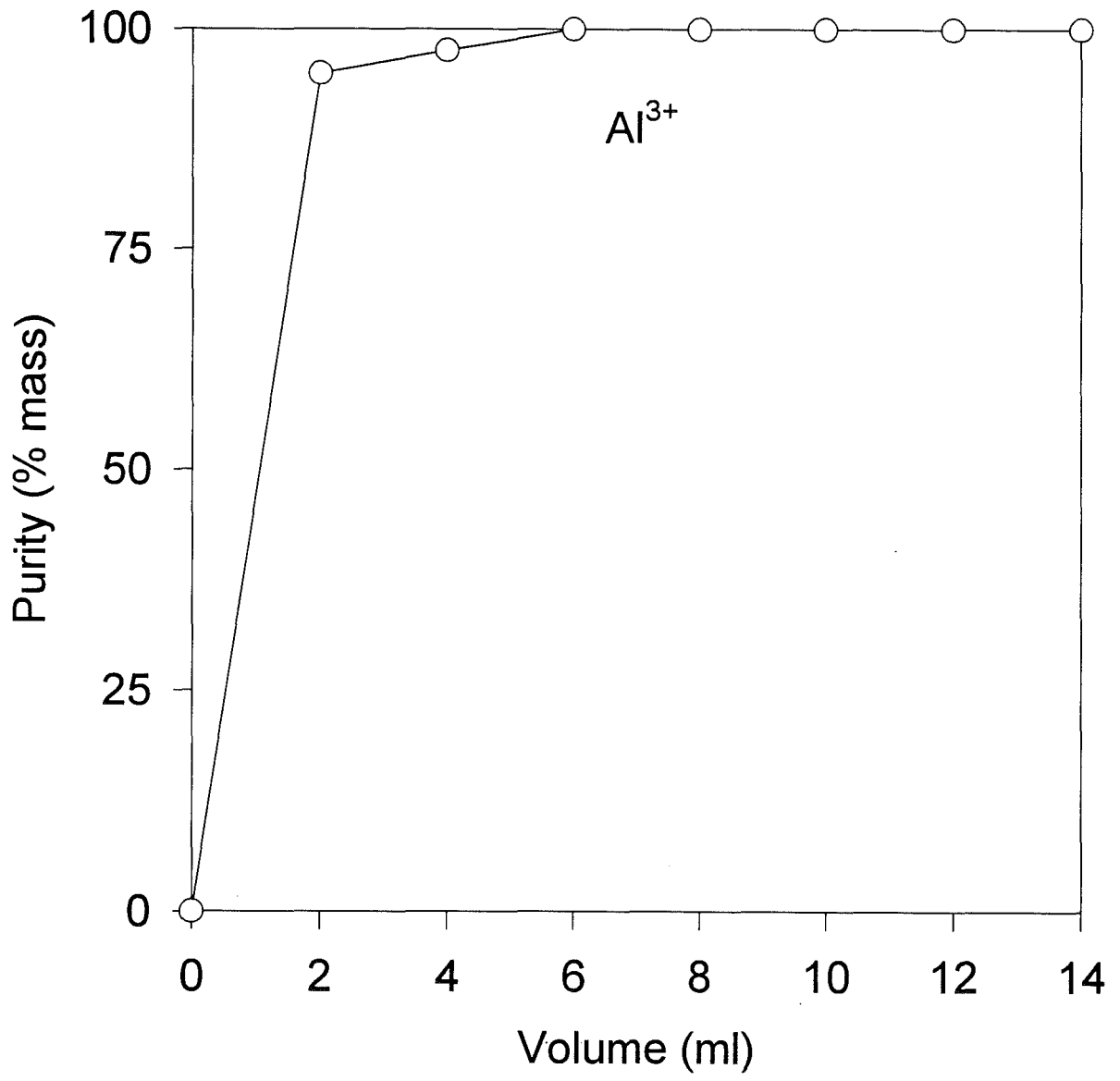


Fig. 7c

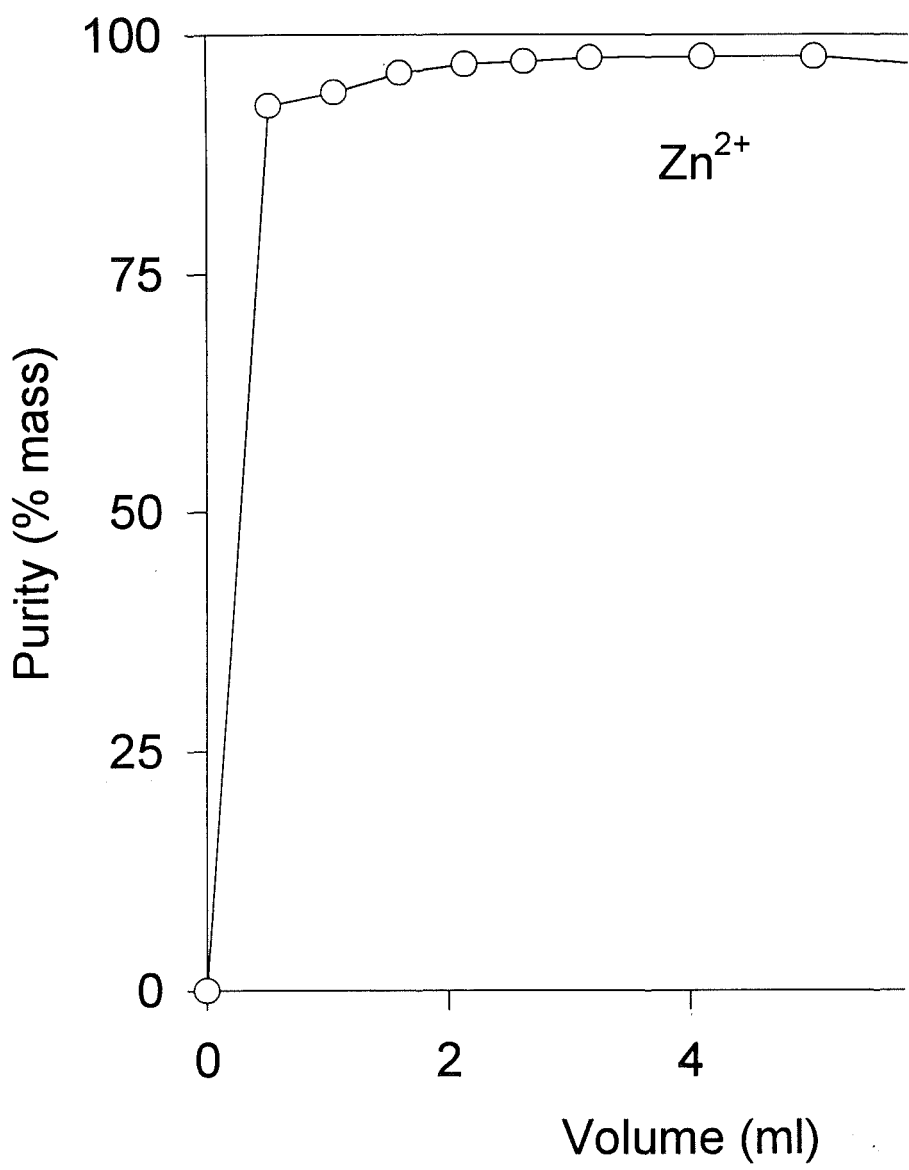


Fig. 7d

ANEXO VI



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y
MARCAS

INSTANCIA DE SOLICITUD DE:

PATENTE DE INVENCION MODELO DE UTILIDAD

NUMERO DE SOLICITUD

P 9602016

FECHA Y HORA DE PRESENTACION EN O.E.P.M.

'96 SEP 24 12:25

FECHA Y HORA DE PRESENTACION EN LUGAR DISTINTO O.E.P.M.

(1)	(2) EXPED. PRINCIPAL O DE ORIGEN
<input type="checkbox"/> SOLICITUD DE ADICION	MODALIDAD
<input type="checkbox"/> SOLICITUD DIVISIONAL	NUMERO SOLICITUD
<input type="checkbox"/> CAMBIO DE MODALIDAD	FECHA SOLICITUD
<input type="checkbox"/> TRANSFORMACION SOLICITUD EUROPEA	MODALIDAD
	NUMERO SOLICITUD
	FECHA SOLICITUD

(3) LUGAR DE PRESENTACION CODIGO
MADRID 218

(4) SOLICITANTE(S)	APELLIDOS O DENOMINACION JURIDICA	NOMBRE	DNI
	TECNOLOGIAS ZERO-RED, S.L.		B41810334

(5) DATOS DEL PRIMER SOLICITANTE

DOMICILIO Uruguay, 11

LOCALIDAD SEVILLA

PROVINCIA

PAIS RESIDENCIA ESPAÑA

NACIONALIDAD ESPAÑOLA

TELEFONO

CODIGO POSTAL 41012

CODIGO PAIS ES

CODIGO NACION ES

(6) INVENTOR(ES)	<input type="checkbox"/> EL SOLICITANTE ES EL INVENTOR	(8) MODO DE OBTENCION DEL DERECHO	
	<input checked="" type="checkbox"/> EL SOLICITANTE NO ES EL INVENTOR O UNICO INVENTOR	<input checked="" type="checkbox"/> INVENC. LABORAL <input type="checkbox"/> CONTRATO <input type="checkbox"/> SUCCESION	
APELLIDOS	NOMBRE	NACIONALIDAD	COD. NACION
VALIENTE MALMAGRO MURAVIEV	MANUEL DMITRI	ESPAÑOLA	ES

(9) TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO Y DESCONTAMINACION DE AGUAS ACIDAS QUE CONTIENEN METALES DISUELTOS Y SU CONVERSION EN FERTILIZANTES"

(10) INVENCION REFERENTE A PROCEDIMIENTO MICROBIOLOGICO SEGUN ART. 25.2 L.P. SI NO

(11) EXPOSICIONES OFICIALES

LUGAR

FECHA

(12) DECLARACIONES DE PRIORIDAD

PAIS DE ORIGEN	COD. PAIS	NUMERO	FECHA

(13) EL SOLICITANTE SE ACOGE A LA EXENCION DE PAGO DE TASAS PREVISTA EN EL ART. 162 L.P. SI NO

(14) REPRESENTANTE

APELLIDOS PONS ARIÑO

NOMBRE ANGEL

CODIGO 49975

DOMICILIO Pº de la Castellana, 164

LOCALIDAD MADRID

PROVINCIA MADRID

COD. POSTAL 28046

(15) RELACION DE DOCUMENTOS QUE SE ACOMPAÑAN

<input checked="" type="checkbox"/> DESCRIPCION. N.º DE PAGINAS... 8	<input type="checkbox"/> DOCUMENTO DE REPRESENTACION
<input checked="" type="checkbox"/> REIVINDICACIONES. N.º DE PAGINAS... 2	<input type="checkbox"/> PRUEBAS
<input checked="" type="checkbox"/> DIBUJOS. N.º DE PAGINAS... 2	<input type="checkbox"/> JUSTIFICANTE DEL PAGO DE TASAS
<input type="checkbox"/> RESUMEN	<input type="checkbox"/> HOJA DE INFORMACIONES COMPLEMENTARIAS
<input type="checkbox"/> DOCUMENTO DE PRIORIDAD	<input type="checkbox"/> OTROS
<input type="checkbox"/> TRADUCCION DEL DOCUMENTO DE PRIORIDAD	

FIRMA DEL FUNCIONARIO

FIRMA DEL SOLICITANTE O REPRESENTANTE

ANGEL PONS ARIÑO

(16) NOTIFICACION DE PAGO DE LA TASA DE CONCESION

Se le notifica que esta solicitud se considerará retirada si no procede al pago de la tasa de concesión; para el pago de esta tasa dispone de tres meses a contar desde la publicación del anuncio de la concesión en el BOPI, más los diez días que establece el art. 81 del R.D. 10-10-86.

ILMO. SR. DIRECTOR DE LA OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS



REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL
ESPAÑA

NUMERO DE SOLICITUD

P9602016

FECHA DE PRESENTACION

HOJA INFORMACIONES COMPLEMENTARIAS

- PATENTE DE INVENCION
 MODELO DE UTILIDAD

(4) SOLICITANTES	APELLIDOS O RAZON SOCIAL	NOMBRE	DNI

(6) INVENTORES	APELLIDOS	NOMBRE	NAC.
	HOQUEROL ARIAS GARCIA GOMEZ MENDENDEZ GALERGO	JOAN HABIBEL JOSE MARIANO	ES ES ES

(11) EXPOSICIONES OFICIALES

LUGAR:	FECHA:
--------	--------

(12) DECLARACIONES DE PRIORIDAD

PAIS DE ORIGEN	CODIGO	NUMERO	FECHA



PATENTE

RESUMEN Y GRAFICO

NUMERO DE SOLICITUD

9602016

FECHA DE PRESENTACION

96 SEP 24 12:35

RESUMEN (Máx. 150 palabras)

Procedimiento para el tratamiento y descontaminación de aguas ácidas que contienen metales disueltos y su conversión en fertilizantes cuyo procedimiento consiste en la combinación de los procesos específicos.

a) Eliminación selectiva del hierro y de la acidez del medio mediante la oxidación de Fe (II) y precipitación con álcalis (Ca(OH)₂) de los compuestos de Fe (III).

b) Aprovechamiento del elevadísimo contenido en sulfatos de las aguas ácidas de mina para la síntesis, mediante intercambio iónico, de FSO, libre de cloruros que puede ser utilizado como fertilizante.

c) Recuperación de los metales contenidos en estas aguas: Cu, Al, Co, Zn, etc.

Este proceso se puede aplicar a aguas ácidas de diversas procedencias: instalaciones mineras activas o inactivas, fuentes, riachuelos, arroyos, lagunas, etc. que debido a su contacto con masas de mineral se encuentran contaminadas con ácido sulfúrico y metales preciosos, así como instalaciones industriales que produzcan efluentes ácidos (ej. industria química).

GRAFICO

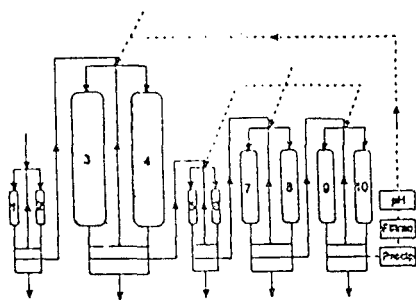


Fig 2

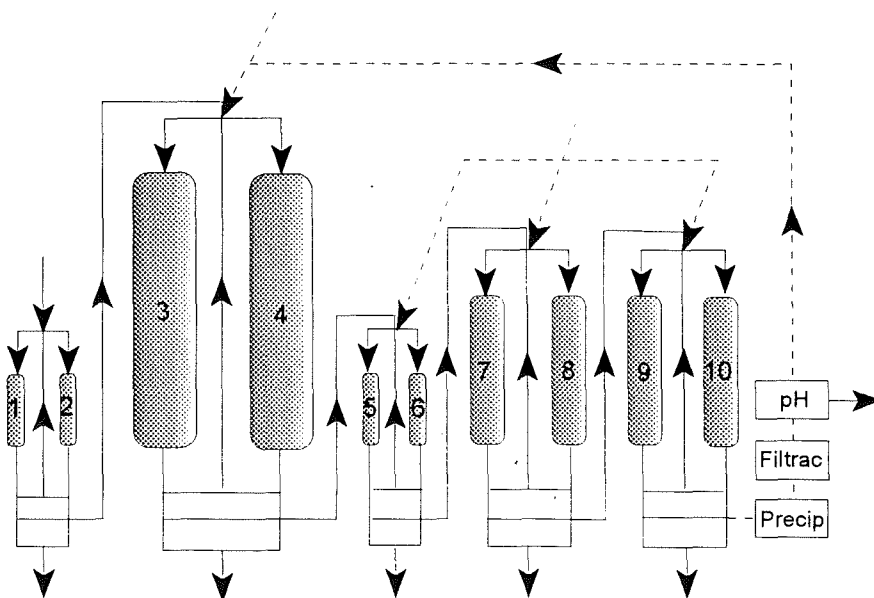
PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO Y DESCONTAMINACIÓN DE AGUAS ÁCIDAS QUE CONTIENEN METALES DISUELTOS Y SU CONVERSIÓN EN FERTILIZANTES

RESUMEN

La presente invención desarrolla un tratamiento integrado de efluentes acuosos consistente en la combinación de tres procesos específicos:

- Eliminación selectiva del hierro y de la acidez del medio mediante la biooxidación de Fe (II) y precipitación con álcalis (KOH) de los compuestos de Fe (III).
- Aprovechamiento del elevado contenido en sulfatos de las aguas ácidas de mina para la síntesis, mediante intercambio iónico, de K_2SO_4 libre de cloruros que puede ser utilizado como fertilizante.
- Recuperación de los metales contenidos en estas aguas: Cu^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} y Mg^{2+} .

Este proceso se puede aplicar a aguas ácidas de diversas procedencias: instalaciones mineras activas o inactivas, cuencas fluviales, arroyos, lagunas, etc. que debido a su contacto con masas de mineral se encuentren contaminadas con ácido sulfúrico y metales pesados, así como instalaciones industriales que produzcan efluentes ácidos (ej. industria galvanotécnica).



PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO Y DESCONTAMINACIÓN DE AGUAS ÁCIDAS QUE CONTIENEN METALES DISUELTOS Y SU CONVERSIÓN EN FERTILIZANTES

DESCRIPCIÓN

OBJETO DE LA INVENCION

La invención objeto de la presente memoria se refiere a un procedimiento ecológicamente limpio para el tratamiento integrado y descontaminación de las aguas ácidas que se produce en las áreas piríticas, ya sea en yacimientos en explotación o abandonados, así mismo este procedimiento es aplicable a instalaciones industriales que produzcan efluentes ácidos. El procedimiento de la invención consta de tres etapas complementarias entre si, como son:

- a) Eliminación selectiva del hierro y de la acidez del medio por biooxidación del Fe (II) y precipitación con álcalis (KOH) de los compuestos de Fe (III).
- b) Aprovechamiento del elevado contenido en sulfatos de las aguas ácidas de mina para la síntesis mediante intercambio iónico de K_2SO_4 libre de cloruros que puede ser utilizado como fertilizante.
- c) Recuperación de los metales contenidos en estas aguas: Cu^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} y Mg^{2+} .

Cada etapa por separado puede dar lugar a tratamientos específicos de disoluciones acuosas, pero solo la combinación adecuada de las tres etapas constituye una solución integral al problema que plantean las aguas ácidas.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los drenajes ácidos de las minas de sulfuros metálicos constituyen uno de los problemas ecológicos más importantes resultantes de la actividad minera. Las aguas ácidas de mina se originan por oxidación de los sulfuros metálicos en contacto con el agua y la atmósfera. El Fe (II) es oxidado a Fe (III) por el oxígeno y por la acción de bacterias tales como *Thiobacillus ferrooxidans* y *Thiobacillus thiooxidans*, posteriormente tiene lugar la hidrólisis del Fe (III) formado y la consiguiente generación de ácido. Las aguas ácidas de mina se caracterizan por su bajo pH y elevado

contenido en iones metálicos y constituyen un grave problema para los acuíferos cercanos. El tratamiento de este tipo de aguas es necesario tanto desde un punto de vista ecológico como económico.

Los métodos más frecuentemente utilizados para el tratamiento de los efluentes ácidos industriales con elevado contenido en iones metálicos son:

a) Precipitación.

La precipitación es uno de los métodos más frecuentemente empleados en los procesos de tratamiento de aguas ácidas industriales. Los agentes más comúnmente empleados son álcalis (NaOH , CaCO_3 , Ca(OH)_2 , Na_2CO_3 y mezclas de estos), sulfuros y fosfatos. Los principales inconvenientes de este tipo de procesos son:

- Precipitación incompleta (especialmente en el caso de los hidroxocomplejos solubles).
- Toxicidad de los agentes precipitantes (caso de sulfuros y xantatos).
- Dificultades técnicas para la mezcla de los reactivos con grandes volúmenes de efluente.
- Dificultades técnicas en los procesos de filtración y decantación.
- Generación de enormes cantidades de residuos sólidos tóxicos (bombas metálicas) que deben ser aislados en depósitos de seguridad bajo el riesgo de su disolución concentrada.

b) Extracción con disolvente.

Esta técnica es muy adecuada para la extracción selectiva de metales de disoluciones acuosas, sin embargo, en este caso presenta algunos inconvenientes que la hacen desaconsejable:

- No es un método muy adecuado para el tratamiento de grandes volúmenes de efluente y concentraciones de metal relativamente bajas.
- Es posible las pérdidas de disolvente y reactivo orgánico tanto por evaporación como por solubilidad en la fase acuosa, que dado los enormes volúmenes que se tratan, suponen un coste económico elevado y un potencial riesgo de contaminación para el medio ambiente.

- En algunos casos, se forman interfases que impiden la rápida separación de las fases orgánica y acuosa.

c) Membranas líquidas.

Esta nueva técnica de separación permite trabajar a los flujos elevados necesarios para el tratamiento de este tipo de efluentes y es adecuada para la extracción selectiva de concentraciones de metal bajas. Sin embargo, presenta algunos problemas especialmente relacionados con la estabilidad de las membranas líquidas que hacen desaconsejable esta técnica.

EXPLICACIÓN DE LA INVENCION

El procedimiento para el tratamiento de aguas ácidas objeto de la presente invención comprende tres etapas:

1) Etapa de eliminación del hierro y la acidez mediante biooxidación en la que se oxida todo el Fe (II) a Fe (III), este proceso se realiza haciendo percolar las aguas (6) a través de un reactor biológico de lecho fijo (1). Este reactor contiene una población activa de bacterias ferroxidantes que se encargan de llevar a cabo este proceso de biooxidación.

Una vez que todo el Fe (II) a sido oxidado, se eliminan los compuestos de Fe (III) por precipitación (2) separándose en forma de lodos (8). Esto se consigue elevando el pH de la disolución hasta unos valores de 3,5, mediante la adición de KOH (7).

2) La segunda etapa consiste en el aprovechamiento del elevado contenido en sulfatos de estas aguas para la síntesis de K_2SO_4 libre de cloruros mediante la técnica de intercambio iónico, producto que puede ser utilizado como fertilizante. El proceso se lleva a cabo utilizando un intercambiador catiónico fuerte (resina sulfónica) en forma potásica (3). El paso del agua ácida a través del lecho de resina conduce al intercambio de los iones potasio por los iones metálicos contenidos en el agua ácida, obteniéndose una disolución de K_2SO_4 puro (10).

3) La última etapa consiste en la elución de los iones metálicos retenidos en la resina sulfónica con una disolución concentrada de KCl (9) y la recuperación selectiva de los iones metálicos del agua ácida utilizando intercambiadores catiónicos débiles (resina carboxílica) y resinas quelatantes (4).

En esta etapa se lleva a cabo la regeneración de la resina sulfónica, recuperándose la forma potásica inicial y quedando la resina lista para la siguiente etapa después de un lavado con agua desionizada para eliminar el exceso de KCl.

La recuperación selectiva de los metales se lleva a cabo secuencialmente utilizando columnas conectadas en serie con resinas de selectividad adecuada. A la salida del sistema de columnas se obtiene una primera fracción de $MgCl_2$ (14) en medio KCl. El magnesio es precipitado (5) con disolución concentrada de KOH (7), que filtrado, y lavado puede utilizarse como tal $Mg(OH)_2$ o bien puede redisolverse con H_2SO_4 (15), obteniéndose un licor de $MgSO_4$ (16). Por otro lado, la elución de las resinas con H_2SO_4 (15) permite obtener unos licores de $CuSO_4$ (11), $Al_2(SO_4)_3$ (12) y $ZnSO_4$ (13), que pueden ser sometidos a electrólisis para producción de Cu, Al y Zn electrolíticos.

La disolución agotada que deja la etapa de recuperación de metales, posee un elevado contenido en potasio y una pequeña cantidad de iones metálicos como Ca^{2+} , Mn^{2+} que no han sido adsorbidos por las resinas. La precipitación (5) de estos metales (17) con KOH (7) y el ajuste de pH con HCl (18) permite la reutilización de esta disolución de KCl para la etapa de regeneración de la resina sulfónica.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

FIGURA 1: Diagrama de flujo del procedimiento para el tratamiento de aguas ácidas de mina.

FIGURA 2: Esquema de la disposición de las columnas de intercambio iónico para la síntesis de K_2SO_4 y la recuperación selectiva de los metales.

DESCRIPCIÓN DETALLADA Y MODO DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION

El estudio del procedimiento de la invención se ha llevado a cabo en las siguientes etapas:

- a) Caracterización de las aguas ácidas.
- b) Síntesis de K_2SO_4 mediante la técnica de intercambio iónico.
- c) Selectividad de diferentes tipos de intercambiadores iónicos.
- d) Tratamiento integral de las aguas ácidas.

a) Caracterización de las Aguas Ácidas

Se han estudiado diferentes muestras de aproximadamente 50 L de volumen. El contenido en Fe de estas muestras es muy elevado, entre 4000 y 9000 ppm. También es elevada la concentración de Zn^{2+} , con valores entre 600 y 1500 ppm. La concentración de Cu^{2+} es unas 10 veces menor, entre 60 y 250 ppm. Otros metales cuya concentración es relativamente elevada son: Al^{3+} (450-650 ppm), Mg^{2+} (800-900 ppm), Ca^{2+} (350-500 ppm) y Mn^{2+} (70-100 ppm).

b) Síntesis de K_2SO_4 Mediante la Técnica de Intercambio Iónico

Se ha aprovechado la elevada concentración de sulfatos de las aguas ácidas de mina para sintetizar K_2SO_4 libre de cloruros que puede ser utilizado como fertilizante.

En este estudio se ha utilizado la resina comercial Lewatit S 100 LF WS (Bayer). Esta resina es un intercambiador catiónico fuerte de tipo gel con poliestireno entrecruzado con divinilbenceno, el grupo funcional es ácido sulfónico.

El paso del agua ácida a través del lecho de resina cargada en forma potásica permite obtener una disolución de K_2SO_4 de una concentración aproximada 0,5 N, completamente libre de los iones metálicos de la disolución inicial. A partir de esta disolución es posible obtener K_2SO_4 puro por cristalización o bien por ósmosis inversa.

La regeneración de la resina sulfónica se lleva a cabo con una disolución concentrada de KCl (2,5-3 N) o de K_2SO_4 (0,67 M) que provoca la elución de los iones metálicos retenidos en la resina. De este modo, se obtiene una disolución concentrada de los diferentes iones metálicos (entre 4 y 8 veces) y se recupera la forma potásica inicial de la resina, quedando dispuesta para la siguiente etapa después de lavar con agua desionizada. El agua de lavado es recirculada y utilizada para la preparación de la disolución concentrada de KCl o de K_2SO_4 .

c) Selectividad de los Diferentes Intercambiadores Iónicos

La recuperación de los diferentes iones metálicos del agua ácida se realiza utilizando intercambiadores iónicos de apropiada selectividad para cada caso.

Se ha llevado a cabo un estudio de la selectividad y capacidad de intercambiadores catiónicos débiles y quelatantes. Los estudios se han realizado utilizando una resina

con grupo funcional carboxílico (Lewatit R 250-K) y otra con ácido iminodiacético (Lewatit TP-207) de la casa Bayer.

La resina carboxílica, Lewatit R 250-K, se ha mostrado altamente selectiva a Al^{3+} , siendo muy apropiada para la recuperación de este metal. Por otro lado, la resina iminodiacética se ha mostrado muy selectiva para Cu^{2+} . Esta resina, también permite la recuperación de Zn^{2+} en el caso que el Cu^{2+} y el Al^{3+} se eliminen previamente de la disolución, ya que estos dos metales son adsorbidos preferentemente.

d) Tratamiento Integral de las Aguas Ácidas

La primera etapa consiste en un pretratamiento de las aguas ácidas. Dicho proceso consiste en la biooxidación del Fe (II) mediante bacterias del tipo *Thiobacillus ferrooxidans* y posterior precipitación de los compuestos de Fe (III) con álcalis a pH 3,5.

La siguiente etapa consiste en la recuperación de los diferentes metales eluidos de la resina sulfónica en la etapa de regeneración de dicha resina. La recuperación tiene lugar secuencialmente utilizando un sistema de 10 columnas de lecho fijo conectadas en serie (ver Fig. 2). Cada columna esta duplicada, de modo que el proceso pueda desarrollarse en continuo y pueda continuarse el tratamiento de la disolución mientras se produce la elución y regeneración de la resina agotada.

Las columnas 1 y 2 son lechos filtrantes para eliminar finos en suspensión. La síntesis de K_2SO_4 se realiza en las columnas 3 y 4 (Lewatit S 100 LF WS) durante el proceso de carga con las agua ácidas. La separación y recuperación del Cu^{2+} se lleva a cabo en las columnas 5 y 6 (Lewatit TP-207), en la disolución obtenida durante el proceso de regeneración de la resina contenida en las columnas 3 y 4 con una disolución concentrada de KCl. La separación y recuperación de Al^{3+} se realiza en las columnas 7 y 8 (Lewatit R 250-K) y la de Zn^{2+} en las columnas 9 y 10 (Lewatit TP-207). La eliminación sucesiva de Cu^{2+} , Al^{3+} y Zn^{2+} permite la recuperación de Mg^{2+} a la salida del sistema de columnas.

La eliminación de los iones metálicos residuales en la disolución de KCl después de la recuperación selectiva de Cu^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} y Mg^{2+} se lleva a cabo por precipitación ajustando el pH entre 10 y 12 con disolución concentrada de KOH. Después de la

precipitación y filtración, la disolución de KCl solo contiene pequeñas impurezas de Ca^{2+} que pueden ser eliminadas, una vez que el pH a sido ajustado a valores entre 5 y 6, con una resina carboxílica en forma potásica y permite su reutilización. El precipitado de hidróxidos metálicos eliminados de la disolución de KCl puede ser mezclado con las disolución inicial (pH=1,9) para su disolución.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el tratamiento y descontaminación de aguas ácidas que contienen metales disueltos tales como hierro ferroso, hierro férrico, cobre, zinc, aluminio, magnesio, calcio y manganeso a un pH inferior a 3,5. El proceso consta de las siguientes etapas:
 - a) Biooxidación del Fe (II) hasta Fe (III) haciendo percolar las aguas a través de un reactor de lecho fijo que soporta una población activa de bacterias ferrooxidantes.
 - b) Eliminación del hierro por precipitación de los hidróxidos de Fe (III) mediante la elevación del pH de forma que la mayor parte de los otros metales se mantienen en disolución.
 - c) Síntesis de K_2SO_4 libre de cloruros a partir de las aguas ácidas utilizando un intercambiador iónico en forma potásica.
 - d) Recuperación de los metales contenidos en las aguas ácidas, eluidos durante la etapa de regeneración de la resina anterior mediante una disolución concentrada de KCl, mediante un proceso de separación selectivo de los iones metálicos utilizando resinas carboxílicas y quelatantes.
 - e) Precipitación de los iones metálicos residuales en la disolución concentrada de KCl, filtración y ajuste de pH, de modo que dicha disolución pueda ser reutilizada.
2. Procedimiento para el tratamiento y descontaminación de aguas ácidas según la reivindicación 1 caracterizado porque la biooxidación de Fe (II) se realiza mediante catálisis biológica con bacterias ferrooxidantes procedentes de hábitats directamente relacionados con las aguas ácidas a tratar.
3. Procedimiento para el tratamiento y descontaminación de aguas ácidas según las reivindicaciones 1 y 2 caracterizado porque la biooxidación de Fe (II) se realiza en bioreactores de lecho fijo y con las poblaciones de bacterias fijadas en soportes inertes.

4. Procedimiento para el tratamiento y descontaminación de aguas ácidas según las reivindicaciones 1, 2 y 3 caracterizado porque la síntesis de K_2SO_4 libre de cloruros se lleva a cabo a partir de la disolución obtenida de las aguas ácidas , una vez eliminado el hierro, mediante una resina sulfónica en forma potásica.
5. Procedimiento para el tratamiento y descontaminación de aguas ácidas según las reivindicaciones 1 a 4 caracterizado porque la recuperación de Cu^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} y Mg^{2+} de la disolución de regeneración de la resina anterior se hace secuencialmente utilizando diferentes tipos de resinas con la selectividad apropiada para cada metal.
6. Procedimiento para el tratamiento y descontaminación de aguas ácidas según las reivindicaciones 1 a 5 caracterizado porque dichas aguas proceden de instalaciones mineras activas o inactivas, instalaciones industriales con producción natural artificial de efluentes ácidos o de cuencas fluviales, arroyos, lagunas, etc. que debido a su contacto con masas de minerales están contaminadas por ácido sulfúrico y metales pesados.
7. Procedimiento para el tratamiento y descontaminación de aguas ácidas.

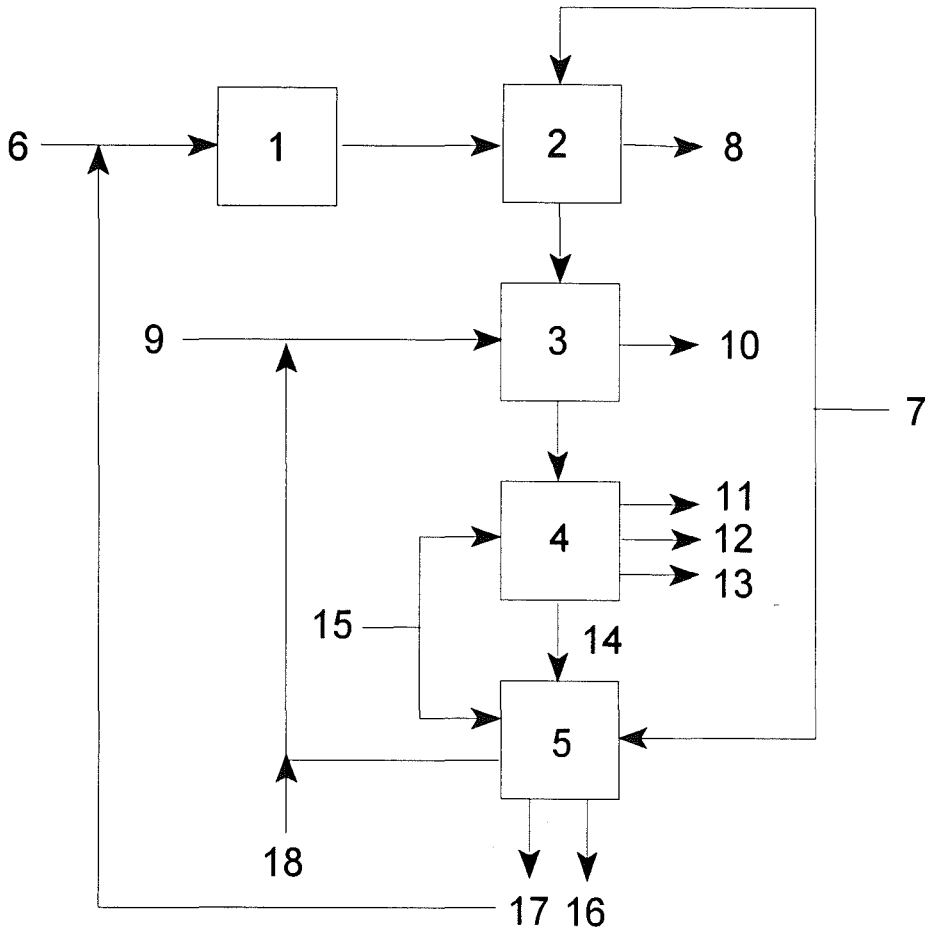


Fig. 1

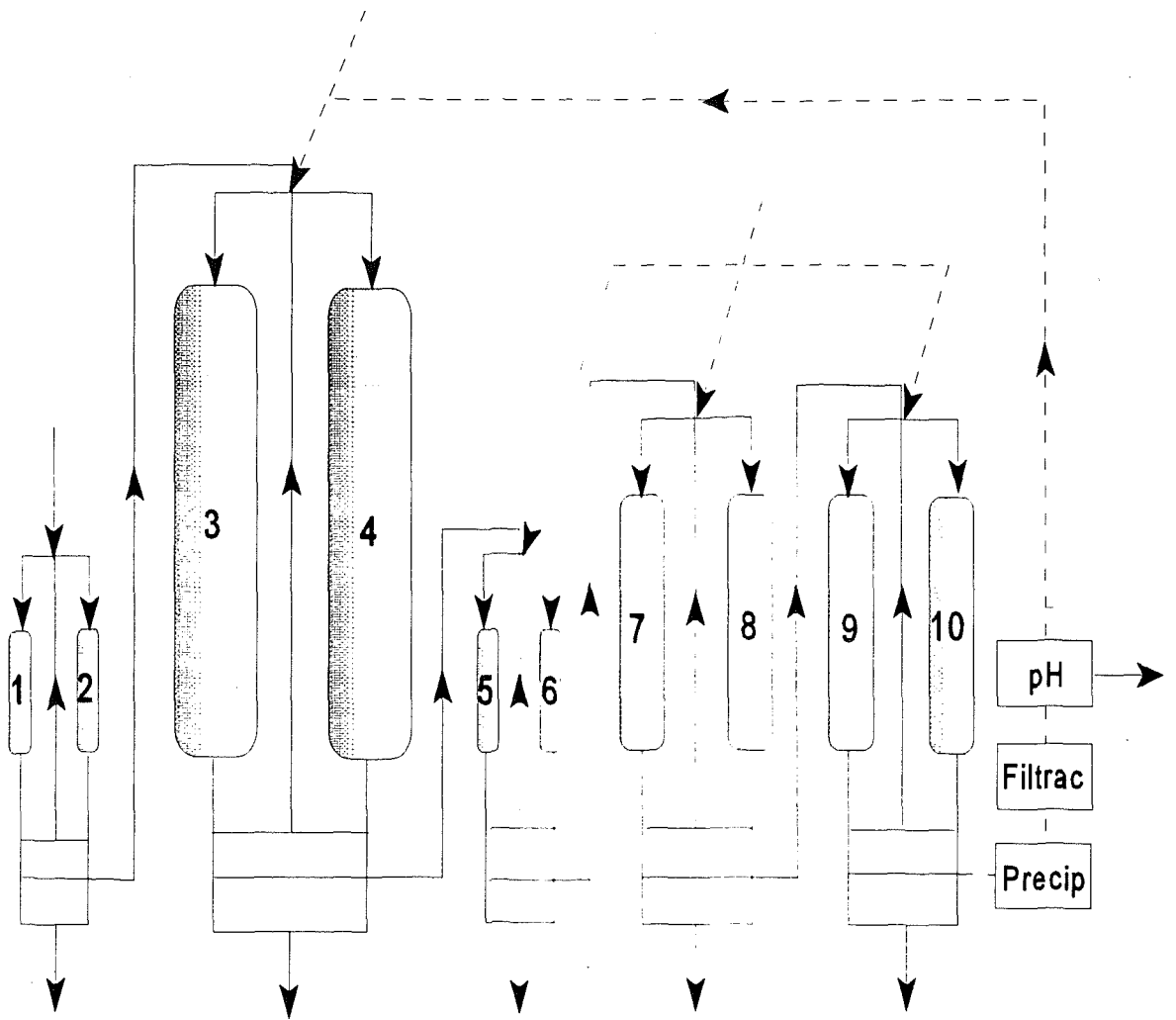


Fig. 2