

SISTEMA DE OXIDACIÓN AVANZADA Y MÉTODO PARA REMOVER COMPUESTOS DE CIANURO DE LODOS DE MINERÍA.

CAMPO TÉCNICO

5

Esta invención se refiere a un reactor bipolar continuo de base electroquímica con el propósito de destruir el cianuro libre por oxidación directa e indirecta y eliminar sus fuertes complejos como ferrocianuro y ferricianuro por electrocoagulación.

10

El reactor consta de cuatro secciones principales que incluyen electro-oxidación, mezcla hidráulica, electrocoagulación y tanque de precipitación. De hecho, la invención se refiere a una combinación de reacciones que eliminan por separado el cianuro y sus compuestos de los efluentes de aguas residuales industriales; en otras palabras, la combinación aumenta la flexibilidad del reactor en términos de manejo de tipos altamente variables y concentración de cianuro en los efluentes de aguas residuales industriales.

15

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

20

Actualmente, hay una preocupación considerable y creciente por la contaminación de las vías fluviales de la nación con diversos contaminantes como cianuro, mercurio y varios metales pesados. Se sabe que el mercurio es un veneno y es especialmente peligroso en la forma de mercurio alquilo en la que a menudo se encuentra en el agua y la vida acuática. El cadmio en el agua del río se ha identificado como la causa de una enfermedad dolorosa. Se sospecha que el plomo y otros metales pesados son contaminantes peligrosos en nuestras aguas. El cianuro es tóxico para muchas formas de vida y, obviamente, es un contaminante indeseable.

25

30

Muchos de estos contaminantes ingresan a nuestras aguas desde fuentes industriales, como plantas de acabado de metales y fuentes mineras. Las

medidas recientes para limitar la contaminación de estas fuentes han sido relativamente eficaces. Sin embargo, algunas cantidades reducidas pero significativas de estos contaminantes continuarán proviniendo de industrias y minas a menos que se les dé un tratamiento específicamente dirigido a su eliminación.

La contaminación también puede provenir de fuentes "naturales", por ejemplo, se ha encontrado mercurio a niveles que causan preocupación en lagos donde se ha producido poca o ninguna actividad humana. Para limpiar estas aguas, el único curso abierto es tratarlas para eliminar los contaminantes específicos.

El método de la invención proporciona medios para destruir iones de cianuro metálicos altamente estables que se encuentran en una solución y convertir el cianuro en subproductos inofensivos. Contrariamente a los métodos convencionales que simplemente forman complejos con el cianuro que se remueven mecánica o físicamente, el presente método destruye el cianuro encontrado en la muestra. Mediante la selección juiciosa del ánodo, el pH durante la electro-oxidación, y además preferiblemente mediante la selección de la densidad de corriente aplicada, los inventores han desarrollado las condiciones necesarias para destruir el cianuro.

Aunque la eliminación de cianuro por tecnologías electroquímicas ha sido propuesta por otros investigadores e inventores, la presente invención se refiere a una combinación de reacciones, en donde sus interrelaciones mejoran la eficiencia de eliminación de cianuro de una manera que separa la presente invención de las anteriores. Al proporcionar ánodos adecuados para las secciones de electro-oxidación y electrocoagulación, seleccionando la densidad de corriente adecuada, ajustando el pH y utilizando un agente reductor en la sección de mezcla hidráulica, los inventores proporcionaron un reactor en el que el cianuro y sus compuestos son removibles de manera eficiente a través de reacciones consecutivas en el reactor. Debido a las formas altamente variables de cianuro en los efluentes de aguas residuales industriales, los inventores

diseñaron un reactor en el que el cianuro, independientemente de su tipo, se puede eliminar de manera eficiente.

5 Así las cosas, en el estado del arte existe una pluralidad de divulgaciones relacionadas con herramientas que pueden ser usadas para remover el cianuro de diferentes tipos de aguas o efluentes acuosos, particularmente aquellos provenientes de la industria de la minería, dentro de las que se encuentra el documento US3954594, titulado “Celda electroquímica para reducir el contenido de cianuro y metales pesados de una solución acuosa”, el cual se incorpora acá
10 en su totalidad a modo de referencia, enseña una celda electroquímica provista de compartimentos separados de cátodo y ánodo. Cada uno de los compartimentos contiene un lecho de partículas eléctricamente conductoras. Los compartimentos están separados por un miembro foraminoso electrónicamente no conductor. De acuerdo con el método, una solución acuosa que contiene
15 iones de cianuro y al menos un metal pesado en forma soluble se pasa secuencialmente a través de los lechos de partículas eléctricamente conductoras contenidas en cada uno de los dos compartimentos de una celda electroquímica. Se pasa una corriente eléctrica directa entre los dos compartimentos haciendo que un compartimento sea catódico y el otro anódico. El metal pesado se
20 deposita sobre las partículas en el compartimento catódico y el cianuro se oxida en el compartimento anódico. La solución acuosa que tiene un contenido sustancialmente reducido de cianuro y metales pesados se descarga de la celda electroquímica.

25 De igual forma, la patente US4519880, titulada “proceso para la recuperación de cianuro de soluciones acuosas de tiocianato y detoxificación de soluciones acuosas de tiocianato”, enseña un proceso para la recuperación de cianuro del tiocianato. Una solución acuosa que contiene tiocianato se introduce en un reactor electroquímico. El reactor se activa durante un período de tiempo
30 apropiado mientras que el pH de la solución se mantiene en el rango de 1 a 4. El cianuro formado se puede recuperar, de varias maneras, incluida la recuperación como ácido cianhídrico. Alternativamente, se introduce una

solución acuosa que contiene tiocianato en un reactor electroquímico adecuado. El reactor se activa durante un período de tiempo apropiado mientras que el pH de la solución se mantiene en el rango de 10 a 12 para producir productos relativamente inofensivos, por ejemplo, cianato, amoníaco, dióxido de carbono y nitrógeno.

Por su parte, la solicitud de patente WO2009/012584, titulada “Remoción electroquímica de cianuros dissociables”, enseña describe medios para destruir iones de cianuro metálico altamente estables que se encuentran en una solución y convertir el cianuro en subproductos inofensivos. Contrariamente a los métodos convencionales que simplemente forman complejos de cianuro que pueden ser mecánica o físicamente removibles, el presente método destruye el cianuro encontrado en la muestra. La invención está dirigida a un método de destrucción de cianuro que comprende proporcionar una solución altamente alcalina que contiene iones de cianuro metálicos; y someter la solución a electro-oxidación.

Por último, la solicitud de patente US2014/246375, titulada “Reactor con base electroquímica para la remoción de cianuros y cianuro de hierro del agua de desecho industrial”, enseña un reactor bipolar continuo de base electroquímica con el propósito de destruir el cianuro libre por oxidación directa e indirecta y eliminar sus fuertes complejos como ferrocianuro y ferricianuro por electrocoagulación. El reactor diseñado consta de cuatro secciones principales, que incluyen electro-oxidación, mezcla hidráulica, electrocoagulación y tanque de precipitación. El orden de las secciones da como resultado una combinación de reacciones que eliminan por separado el cianuro y sus compuestos. El reactor diseñado muestra una alta flexibilidad en términos de manejo de tipos y concentraciones altamente variables de cianuro en los efluentes de aguas residuales industriales.

A partir de la información anterior, es claro que los documentos existentes en el estado del arte corresponden a una serie de procesos basados en electroquímica, para remover el cianuro y compuestos de cianuro de las aguas

de desecho industriales, empleando diferentes tipos de reacciones, algunas de las cuales buscan formar complejos altamente estables de cianuro, en tanto que otras buscan oxidar el cianuro a formas inertes, incluso descomponiendo la molécula de cianuro en óxidos de sus elementos constituyentes. Para tal fin se emplean diferentes soluciones electrolíticas, así como también diferentes tipos de celdas electroquímicas y electrodos de diferentes materiales.

Así las cosas, se puede ver que en los dispositivos divulgados en el arte previo todos presentan el inconveniente y la desventaja que no ofrecen una oxidación completa del cianuro, por lo que los efluentes de salida aún tienen un contenido de cianuro el cual, aunque es menor que el de la solución de entrada, sigue siendo inaceptable debido a la naturaleza extremadamente tóxica del cianuro.

Además, se presenta un problema en el arte relacionado con el manejo de los complejos de cianuro y otros subproductos de las reacciones de electrólisis, o incluso con el tratamiento de ciertas formas de cianuro presentes en solución que no son susceptibles a la descomposición electroquímica.

De acuerdo con la información anterior, es claro para el experto en la materia que en el estado del arte existe una necesidad por diseñar e implementar un dispositivo y un método que permita garantizar un tratamiento de las aguas residuales eliminando el cianuro, incluso cuando se encuentra presente en formas poco reactivas y altamente estables.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Considerando los problemas y/o necesidades anteriores mencionadas, los presentes inventores han propuesto un nuevo sistema y método para el tratamiento de las aguas efluentes de la industria, particularmente la industria minera empleando un tratamiento combinado de electro-oxidación, ozonificación y cavitación ultrasónica. De acuerdo con la invención propuesta en la presente

solicitud, no solo se elimina el cianuro, transformándolo en urea, sino que además se pueden eliminar otros metales pesados como el mercurio o el cadmio, al tiempo que se mejora la recuperación de los metales objetivo, tal como, por ejemplo, pero sin limitarse a, oro, al separarlo de los efluentes, incrementando la productividad de la mina.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención está dirigida a un sistema y un método para el tratamiento de efluentes de la industria minera, particularmente los efluentes acuosos o líquidos, con el fin de eliminar contaminantes tales como el cianuro y otros metales pesados al tiempo que se mejora la recuperación de los metales objetivo, tales como, por ejemplo, pero sin limitarse a, metales preciosos como el oro.

Así, el sistema de la presente solicitud comprende un reactor de oxidación avanzada electrolítico que consta de 24 cátodos de sacrificio fabricados en malla de titanio enriquecido con rubidio, iridio o platino y 24 ánodos de malla de acero inoxidable 316. Cada electrodo tiene un área de 1 m² y se ubican en línea en un tanque de entre 1.0 m y 2.0 m de alto por entre 0.5 m y 1.5 m de ancho y entre 10.0 m y 20.0 m de largo, el cual puede fabricarse de diferentes materiales, preferiblemente materiales dieléctricos livianos para facilitar el transporte, tales como fibra de vidrio, polímeros, como HDPE, PP, PS, poliuretanos y similares.

El sistema comprende además un generador de ozono y un generador de ultrasonido de 1200 W y 48 transductores en titano de 40 W que propagan ondas a 60 Hz, las cuales causan cavitación ultrasónica. Todo el sistema es controlado por un tablero general y comprende una fuente con protección con núcleos de ferrita, que entrega un voltaje nominal de 12 V DC a 5.000 Amp.

Todos los componentes eléctricos y electrónicos van al interior de un contenedor de 20 pies, el cual cuenta con dos compartimientos: el primero contiene el

generador eléctrico y el segundo contiene los generadores de oxígeno, ozono y la fuente electrolítica, este compartimiento cuenta con un sistema de deshumidificación y reducción de temperatura.

- 5 La presente invención también se relaciona con un método para el tratamiento de los efluentes industriales el cual comprende un tratamiento previo, en donde la corriente de alimentación es sometida a una primera oxidación con ozono y cavitación ultrasónica. En esta etapa previa, se oxidan los compuestos sulfurados que capturan el cianuro, liberándolo para el tratamiento en la etapa
10 siguiente.

Una vez se han oxidado los compuestos sulfurados, se procede a ajustar el pH y la conductividad de los efluentes, agitando la corriente proveniente del tratamiento previo con un aireador. Una vez se ha ajustado el pH y la
15 conductividad, la corriente es enviada al reactor de oxidación avanzada, en donde se generan iones hidroxilo (OH) para propiciar la oxidación de los contaminantes, particularmente la oxidación del cianuro para la formación de urea, rompiendo el complejo de oro y cianuro y propiciando la deposición del oro en el cátodo.

20

El generador de ozono produce 600 gr/hr de ozono a 120 ppm, utilizando 30L/min de oxígeno al 99%. El gas se forma por el método de corona utilizando la porcelana como dieléctrico. El núcleo está compuesto por un tubo de acero inoxidable 316, con un diámetro de 2 pulgadas en el centro y 3/8 en las puntas;
25 su finalidad es la conducción de agua con el fin de refrigerar el sistema y evitar las pérdidas en la generación de ozono por alta temperatura $\geq 40^{\circ}\text{C}$. Para evitar el consumo de agua, el equipo cuenta con un sistema de recirculación de agua de 20 L/min en donde interviene un chiller o enfriador en línea. La refrigeración externa se logra mediante un disipador de aluminio y ventilación forzada. La
30 fuente de alimentación de última generación entrega a la corona 3.000 voltios con frecuencia variable desde los 60 hasta los 900 Hz la cual determina la producción de ozono. El ozono producido es impulsado por un compresor de $\frac{1}{2}$

HP, específico para ozono y conducido por tubería de acero inoxidable para ser inyectado a 120 PSI por medio de 48 boquillas de titanio ubicadas en el fondo en los espacios que hay entre cada par de electrodos.

- 5 El método emplea adicionalmente cavitación ultrasónica para promover la producción de hidroxilo y, simultáneamente, por el efecto de la cavitación, se causan micro-implosiones en la solución que propician la separación de los metales de la solución, facilitando su deposición en el ánodo.
- 10 El tiempo de tratamiento de los lodos lo define una prueba previa y evaluación en laboratorio, esto debido a que cada lodo contiene más o menos compuestos oxidables y en el caso de la degradación del cianuro a cianato y a urea se procede de la misma forma hasta estandarizar los tiempos de acuerdo a los resultados. Los líquidos se retornan al proceso (tanque de homogenización). Se
- 15 pueden utilizar lechos de secado solares, sin embargo, un proceso en línea favorece si se va a procesar volumen.

- Aunque la presente invención ha sido definida en términos de las modalidades y/o configuraciones preferidas que permiten obtener el resultado deseado, se
- 20 entiende entonces que dentro de la presente divulgación se contemplan las múltiples modificaciones y/o alternativas que se puedan derivar de forma evidente para un experto en la materia, razón por la cual el alcance de la presente invención no está definido únicamente por las implementaciones preferidas
 - 25 definidas acá, sino que, por el contrario, el mismo está enteramente definido por las reivindicaciones adjuntas.