

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 534 806**

21 Número de solicitud: 201301011

51 Int. Cl.:

**C02F 1/52** (2006.01)

**C02F 1/66** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**28.10.2013**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**28.04.2015**

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDAD DE HUELVA (100.0%)**  
**C/ Dr. Cantero Cuadrado, 6**  
**21071 Huelva ES**

72 Inventor/es:

**RÖTTING, Tobias S.;**  
**CARRERA RAMIREZ, Jesús;**  
**NIETO LIÑÁN, Jose Miguel;**  
**AYORA IBAÑEZ, Carlos;**  
**MACIAS SUAREZ, Francisco;**  
**CARABALLO MONGE, Manuel Antonio y**  
**SGIER, Hans**

54 Título: **Procedimiento para la depuración de aguas contaminadas por metales e instalación correspondiente**

57 Resumen:

Procedimiento para la depuración de aguas contaminadas por metales e instalación correspondiente.

El procedimiento de la invención comprende las etapas de: oxidación y precipitación de hierro, arsénico, molibdeno y vanadio, en un ambiente ácido; generación de alcalinidad y precipitación de los metales trivalentes en un ambiente neutro, la oxidación y precipitación de los metales trivalentes residuales, la generación de alcalinidad en un ambiente básico y precipitación de los metales divalentes, y neutralización del agua mediante el equilibrio natural con la atmósfera que permita el vertido a un cauce receptor. Dicho procedimiento se ejecuta mediante una instalación que comprende una laguna (1) receptora de las aguas contaminadas o efluente contaminado (7), un tanque de precipitación (2) con material reactivo y permeable que genera ambiente en condiciones neutras; una balsa de precipitación-decantación (4), un tanque de precipitación (5) que genera condiciones básicas, una laguna de neutralización (15) y unas cascadas de aireación (3, 6, 13), así como canales abiertos (8 y 8') para el trasiego de las aguas.

ES 2 534 806 A1

**PROCEDIMIENTO PARA LA DEPURACIÓN DE AGUAS CONTAMINADAS POR  
METALES E INSTALACIÓN CORRESPONDIENTE**

5

**DESCRIPCIÓN**

**OBJETO DE LA INVENCION**

10 La presente invención se refiere a un procedimiento para la depuración de aguas contaminadas por metales, tales como las aguas ácidas de mina, así como a la instalación para la puesta en práctica del procedimiento en cuestión.

15 El objeto de la invención es conseguir aguas con valores de pH neutro, para poderlas descargar en el exterior (cauce natural o arroyo).

**ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

20 Las actividades industriales suelen caracterizarse por una inevitable y continua generación de residuos. Dentro de este ámbito, muestran una especial importancia los problemas ambientales generados por la gestión de residuos de naturaleza inorgánica (entre ellos los que contienen metales y metaloides). A diferencia de los residuos de naturaleza orgánica, que pueden ser destruidos en una gran extensión mediante procesos de incineración, los residuos inorgánicos necesitan del uso de agentes  
25 químicos para su remoción e inertización; convirtiéndose en residuos persistentes en el medio si su gestión no es la adecuada. Tanto en los propios residuos inorgánicos como en los suelos y sedimentos contaminados por ellos, existen especies químicas fácilmente lixiviables, las cuales son potenciales fuentes de contaminación de aguas. En la mayoría de casos, los fenómenos naturales que podrían favorecer la inmovilización de este tipo  
30 de especies (a través de la formación de fases sólidas insolubles o a través de procesos de adsorción) muestran una eficiencia muy limitada. Por otra parte, las alternativas encaminadas al aislamiento y extracción de las aguas contaminadas para su posterior tratamiento en plantas de depuración alejadas del foco contaminante son procesos de un elevado coste económico. Convencionalmente, el tratamiento de este tipo de aguas

contaminadas "ex situ" suele realizarse de forma "activa". Este tipo de tratamiento conlleva un enorme uso de energía eléctrica así como una continua adición de reactivos químicos, lo cual hace que sea insostenible tanto económica como medioambientalmente.

5

Una alternativa a esta situación, es la utilización de tecnologías de tratamiento "pasivo", que utilizan el flujo natural del agua y que permiten la estabilización de contaminantes "in situ", para así evitar su migración a lo largo de los cursos de agua. Este tratamiento requiere que los materiales utilizados sean al mismo tiempo: 1) permeables, de manera que dejen pasar el agua a su través, actuando como filtros; y 2) reactivos, es decir, capaces de fijar el contaminante durante el tiempo de tránsito del agua por el filtro. Otras características interesantes es que estos materiales sean 3) baratos, dados los grandes volúmenes a utilizar, y 4) sostenibles, es decir, que funcionen de manera natural mediante el flujo del agua por gravedad y gracias a simples reacciones biogeoquímicas, y además sin necesidad de cuidado o supervisión continuos.

10

15

20

Estos sistemas han sido ampliamente desarrollados para efluentes contaminados donde las concentraciones totales de metales son, con carácter general, inferiores a los 50-100 mg/L de metales en solución. Un típico caso de este tipo de aguas lo conforman las aguas resultantes de la minería del carbón (Younger et al., 2002; Watzlaf et al., 2004). Cuando estos sistemas se enfrentan a concentraciones de metales superiores, del orden de miles de mg/L de metales en solución, sufren un rápido colapso físico y químico que los inhabilita para tal fin (Cravotta, 2003).

25

30

La patente US2012160751 (KOREA INST GEOSCIENCE & MINERA) divulga una instalación para el tratamiento de drenajes ácidos que se descargan de una mina abandonada. Comprende un estanque de entrada en el que se introduce drenaje de la mina; un estanque de retención con un agente de neutralización y una salida del agua tratada. En el estanque de retención el hierro se oxida y precipita por acción del agente de neutralización, que es una masa de caliza que aumenta el pH del agua y acelera la reacción de precipitación del hierro.

Por su parte, la patente WO2012156198 (DOW CORNING) describe un proceso similar para eliminar metales pesados de aguas ácidas (hierro, manganeso, cromo, cobre, cinc,

cadmio y plomo y sus mezclas), según el cual el material alcalinizante es un gel que se dispone en el interior de una balsa por la que se hace pasar el agua de drenaje.

5 La publicación científica "Field multi-step limestone and MgO passive system to treat acid mine drainage with high metal concentrations" (Caraballo, M.A. et al., applied geochemistry 24 (2009) 2301-2311) divulga el uso de sustratos reactivos de calcita y de magnesia en sistemas pasivos de tratamiento de aguas ácidas. Divulga un sistema de tanques y cascadas formado por: varios tanques de precipitación de los metales trivalentes que contienen un sustrato reactivo calizo; un tanque de precipitación de los  
10 metales divalentes que contiene un sustrato reactivo de magnesia cáustica; unas balsas de decantación y unas cascadas de oxigenación.

En la publicación "From highly polluted Zn-rich acid mine drainage to non-metallic waters: Implementation of a multi-step alkaline passive treatment system to remediate metal  
15 pollution" (Macías, F. et al.; Science of the Total Environment 433 (2012) 323-330), se describe un sistema para eliminar los metales de aguas ácidas de mina que consta de varias etapas. Una etapa inicial en la que se eliminan los metales trivalentes para la cual se utiliza un primer reactor con un sustrato reactivo calizo, seguido de dos balsas de decantación y un segundo reactor con idéntico relleno seguido de otras dos balsas de  
20 decantación y una etapa subsiguiente en la que, mediante un tercer reactor relleno con un sustrato reactivo de magnesia cáustica dispersa en una matriz de virutas de madera, se consigue la precipitación de los metales divalentes.

Los procedimientos mencionados resuelven en parte el problema enunciado de la  
25 estabilización de contaminantes "in situ", para así evitar su migración a lo largo de los cursos de agua, si bien resultan excesivamente complejos, implican numerosas etapas secuenciales de tratamiento, precisan tiempos de retención hidráulica muy elevados, y por ende, grandes necesidades de terreno.

30

## **DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION**

Con el fin de solventar los problemas mencionados, se ha ideado el procedimiento para la depuración de aguas contaminadas por metales, así como una instalación para la

puesta en práctica de dicho procedimiento, tal y como se recogen en las reivindicaciones anexas.

5 De acuerdo con la invención, el procedimiento para la depuración de aguas contaminadas por metales, en particular aguas ácidas procedentes de minas, que como efluente contaminante contienen hierro, aluminio, cromo, arsénico, molibdeno, vanadio, zinc, manganeso, cobre, cadmio, cobalto y níquel así como otros metales en pequeñas cantidades, comprende las siguientes fases o etapas:

- 10 a) La oxidación y precipitación de hierro, arsénico, molibdeno y vanadio mediante procesos biogeoquímicos espontáneos y naturales en el propio ambiente ácido del efluente contaminado.
- b) La generación de alcalinidad por disolución de material permeable y reactivo que genera un ambiente cercano a neutro, bajo el cual el hierro trivalente, el cromo y el
- 15 aluminio precipitan arrastrando con ellos el arsénico, el vanadio, el molibdeno y pequeñas cantidades de otros metales.
- c) El consumo de la alcalinidad generada en la etapa previa mediante la oxidación natural del hierro residual, y su precipitación y sedimentación en balsas de decantación.
- 20 d) La generación de alcalinidad por disolución de material permeable y reactivo que genere un ambiente netamente básico, bajo el cual los metales divalentes contenidos en la solución se vuelvan insolubles (principalmente zinc, manganeso, cobre, cadmio, cobalto y níquel) y por lo tanto precipiten, y
- e) La neutralización del agua depurada y libre de metales mediante el equilibrio químico
- 25 natural con la atmósfera y la precipitación de carbonatos.

Mediante este procedimiento se generan unos precipitados inertes ricos en metales que, previa caracterización, podrían ser depositados en vertederos autorizados.

30 Para la puesta en práctica del procedimiento mencionado, la invención contempla la utilización de una instalación compuesta por: una laguna receptora del efluente contaminado por metales, un tanque de precipitación relleno con material permeable y reactivo que genere condiciones cercanas a neutras, unas cascadas de oxidación unidas a una balsa de precipitación-decantación, un tanque de precipitación relleno con material

permeable y reactivo que genere condiciones básicas, seguido de unas lagunas de neutralización con cascadas de aireación intermedias para el equilibrio con la atmósfera del agua depurada. La instalación se complementa con unos canales abiertos que comunican cada una de las partes de la instalación.

5

### **DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS**

10 Para complementar la descripción que se está realizando y con objeto de facilitar la comprensión de las características de la invención, se acompaña a la presente memoria descriptiva un diseño esquemático, como figura única, en el que, con carácter ilustrativo y no limitativo, se han representado los diferentes módulos que compondrían la instalación empleada para la depuración de aguas contaminadas por metales, según la invención.

15

### **REALIZACIÓN PREFERENTE DE LA INVENCION**

20 Como se puede observar en la figura referenciada, la instalación mencionada comprende una laguna (1) receptora del efluente contaminado, un tanque de precipitación (2) para metales trivalentes, unas cascadas de oxidación (3) y una balsa decantadora (4), un tanque de precipitación (5) para metales divalentes y unas cascadas de aireación (6) del agua depurada.

25 En la laguna (1) tiene lugar la primera etapa del proceso, es decir, la oxidación y precipitación de hierro, arsénico, molibdeno y vanadio en ambiente ácido. Para ello, el efluente (7) de agua contaminada por metales, se almacena en esta laguna (1) durante un periodo de tiempo adecuado. El flujo de agua por esta laguna (1) sigue un régimen gravitacional. En esta etapa de proceso, el Fe(II) se oxida a Fe(III), que precipita como hidróxido o hidroxisulfato y adsorbe arsénico, molibdeno y vanadio.

30

El tiempo de residencia en la laguna (1) se calcula en base a una relación aproximada de 85 - 115 m<sup>3</sup> de volumen por cada litro/segundo de caudal de agua efluente (7). Esto supone que el tiempo de residencia hidráulico del agua en la laguna (1) será de aproximadamente 24 - 32 horas, preferentemente 26 - 30 horas.

5 La profundidad de esta laguna (1) debe ser menor de 1 m para asegurar la homogeneidad en la columna de agua, y así evitar la estratificación del agua y una posible disminución de la actividad de bacterias ferrooxidantes en el fondo. Gracias a la actividad de estas bacterias que se encuentran de forma natural en estas aguas se produce la precipitación de metales en esta parte de la instalación.

10 La relación ancho/largo no es importante, las características del terreno determinarán esta relación.

15 Preferentemente, el fondo de la laguna debe mantener las irregularidades del terreno natural, para a) incrementar el área de superficie específica de la laguna y con ello aumentar la generación de núcleos de precipitación de metales y, b) incrementar el área de superficie específica para favorecer la colonización de bacterias ferrooxidantes naturales en estos ambientes.

20 El conjunto de ambos procesos (aumento de núcleos de precipitación y colonias de bacterias) incrementa en más de 10 veces las tasas de oxidación y precipitación de hierro, arsénico, molibdeno y vanadio frente a sistemas equivalentes desprovistos de este tipo de lagunas.

25 Además, de esta forma, la laguna podría construirse simplemente levantando un dique que almacene el agua contaminada abaratándose sustancialmente los costes de construcción.

Tras su paso por la laguna (1) el agua fluye a través de un canal abierto (8) a un primer tanque de precipitación (2).

30 En este tanque de precipitación (2) tiene lugar la segunda etapa del tratamiento, consistente en la generación de alcalinidad como resultado de la disolución de un material reactivo que genera un ambiente cercano a neutro, bajo el cual el hierro trivalente (la parte no precipitada en el paso anterior), el cromo y el aluminio, precipitan arrastrando con ellos el arsénico, el vanadio, el molibdeno y pequeñas cantidades de otros metales.

Este tanque de precipitación (2) está relleno con una mezcla reactiva y permeable (9) para metales trivalentes, a través de la cual fluye el agua por gravedad.

5 La forma del tanque de precipitación (2) no es relevante. Por facilidad de construcción, en una forma preferida de realización, se empleará un paralelepípedo rectangular. La superficie total se dimensiona en función de la tasa de retención metálica por unidad de superficie, así que en función de la concentración de los diferentes metales la superficie será mayor o menor. El área superficial del material permeable y reactivo dependerá de  
10 la concentración de metales presentes en el agua, en función de la siguiente ecuación:  $A=Q*(C_e*C_s)/RA$ , donde A (área en m<sup>2</sup>), Q (caudal en m<sup>3</sup>/día), C<sub>e</sub> y C<sub>s</sub> (concentraciones de entrada y salida en g/m<sup>3</sup>) y RA (tasa de retención metálica en g/m<sup>2</sup>\*día).

15 Esta tasa de retención metálica es una cantidad de metal que precipita por unidad de superficie. El metal con mayor concentración presente en el agua y que vaya a ser retenido en algunos de los tanques de precipitación (metales trivalentes en tanque 2 y metales divalentes en tanque 5) será el que determine esta tasa y será por lo tanto el utilizado en la ecuación para calcular el área superficial.

20 Por ejemplo, lo más común es que Fe sea el metal trivalente mayoritario en aguas ácidas, por lo que su tasa de retención metálica determinará el área superficial del tanque (2). Lo mismo ocurre con Zn como metal divalente mayoritario para el caso del tanque (5). Si los metales mayoritarios fuesen Al (trivalente) o Mn (divalente) se usarían  
25 sus tasas de retención metálicas para el área superficial de (2) y (5) respectivamente.

Estas tasas de retención metálicas son valores que dependen de la concentración del metal en cuestión y de la acidez del agua. Una vez conocida la concentración de metales y acidez de un agua mediante modelos matemáticos, o mediante experimentos  
30 (laboratorio, campo a escala) un experto en la materia puede definir esta tasa de retención metálica.

El eje vertical del tanque de precipitación (2) debe ser de aproximadamente 4 m de profundidad, independientemente de las características químicas del agua a tratar, esto



responde a criterios de evolución temporal ya que la disolución de reactivo y la precipitación de metales evoluciona verticalmente disolviendo y precipitando desde arriba hacia abajo (tasas de disolución de reactivo y precipitación de minerales que albergan los metales). Estos 4 m estarán divididos de forma aproximada en (de abajo-arriba):

- 5
- 0.5 m de grava-bloques inertes al contacto con el agua (por ejemplo cuarzo)
  - 2.5 m de relleno reactivo
  - 0.5 m ocupado por el agua sobrenadante
  - 0.5m de pared libre.

10

El tiempo de residencia del agua en el tanque dependerá del caudal de entrada y de la dimensión final del tanque. Por ejemplo, para 1 L/s de un agua con aproximadamente 1000 mg/L de Fe y 150 mg/L de Al las dimensiones serían 15mx8mx4m (ejes x, y, z) lo cual implica unos 2.5 días de tiempo de residencia hidráulica en el interior del tanque, teniendo en cuenta tanto el agua en el sobrenadante, en el interior de la mezcla reactiva con un 50% de porosidad y en la capa drenante. En general, tiempos de residencia hidráulica superiores a 1,5 días suelen ser adecuados.

15

20

La mezcla reactiva y permeable (9) para metales trivalentes estará compuesta por un material inerte grueso (por ejemplo virutas de madera) (80%) mezclado con un reactivo alcalino que genere un ambiente cercano a neutro con tamaño de grano arena, el cual estará disperso en el material inerte. (Por ejemplo arena caliza de 1 a 5 mm de tamaño de grano) (20%).

25

El material inerte proporciona una porosidad de aproximadamente el 50%, retrasando la colmatación del sistema. El material reactivo de tamaño de grano fino asegura la reactividad de la mezcla, es decir este tamaño fino impide el recubrimiento del grano reactivo por precipitados antes de ser disuelto.

30

La granulometría del reactivo alcalino a utilizar en esta etapa debe estar entre 1-5 mm.

La mezcla reactiva compuesta en una proporción de un 80% de material inerte y un 20% de material reactivo. De esta forma se garantiza aproximadamente un 50% de porosidad en el conjunto.

5 En el fondo del tanque (2) se ha previsto una capa drenante (10) por la que el agua pasa hacia una arqueta de salida (11). Esta capa drenante no tendrá una altura superior al 20% de la altura de la mezcla reactiva y permeable (9), por lo que normalmente tendrá una profundidad aproximada de 0.5 m, y estará formada por un material inerte que actúe como dren, por ejemplo grava- bloques de cuarzo (o cualquier otra roca inerte al contacto con el agua, que esté presente en la zona a construir el tratamiento).

10 La altura del agua sobrenadante no debe ser superior al 25% de la altura de la mezcla reactiva y permeable (9).

Los tanques de precipitación (2) deben tener una altura de pared libre encima del sobrenadante igual o superior al 25% de la altura de la mezcla reactiva y permeable (9).

15 El agua de salida del referido tanque de precipitación (2) sale empobrecida en oxígeno. La forma más útil de fomentar la difusión de oxígeno atmosférico en este agua (y cualquier otra) es mediante las cascadas de oxidación (3), formadas por un canal abierto (y en contacto con la atmósfera por lo tanto) por donde fluye una lámina de agua que caerá y salpicará al caer por la cascada; la repetición de este proceso oxigenará el agua.  
20 Se trata en definitiva de un proceso de reoxigenación por captación de oxígeno atmosférico, totalmente similar al que tiene lugar en los cauces fluviales de manera natural. Este oxígeno oxidará los metales del agua, con lo que se favorecerá la precipitación en el siguiente paso del sistema, la balsa decantadora (4).

25 La combinación de la oxigenación producida en las cascadas de oxidación (3) y la subsiguiente precipitación en la balsa decantadora (4), determinan lo que antes de haber definido como la tercera etapa del proceso, es decir, el consumo de la alcalinidad generada en la etapa previa mediante la oxidación del hierro residual en cascadas, y su precipitación y sedimentación en balsas. En esta etapa de proceso, cuando una parte  
30 residual de Fe y/o Al no haya sido retenida en las etapas 1 ó 2, lo será en esta etapa.

El tiempo de residencia en la balsa decantadora (4) se calcula en base a una relación aproximada de 75 - 105 m<sup>3</sup> de volumen por cada litro/segundo de caudal de agua efluente (7). Esto supone que el tiempo de residencia hidráulico del agua en la balsa

decantadora (4) será de aproximadamente 20 – 28 horas, preferentemente 22- 26 horas, es decir tiempos de residencia próximos a un día. Con estos valores del tiempo de retención se asegura el consumo de alcalinidad generado en el tanque de precipitación (2) mediante la precipitación de metales.

5

El fondo y las paredes de la balsa decantadora deben tener una superficie irregular para incrementar el área de superficie específica para generar más núcleos de precipitación de metales.

10

A continuación, y nuevamente mediante canales abiertos (8´) el agua es trasvasada a un nuevo tanque de precipitación (5) relleno con material reactivo y permeable (12) para metales divalentes.

15

Este segundo tanque de precipitación (5) está relleno con una mezcla reactiva y permeable (12) para metales divalentes, a través de la cual fluye el agua por gravedad.

20

En este segundo tanque de precipitación (5) tiene lugar la cuarta etapa del proceso, es decir, la generación de alcalinidad por disolución de material permeable y reactivo que genere un ambiente netamente básico, bajo el cual los metales divalentes contenidos en la solución se vuelvan insolubles (principalmente zinc, manganeso, cobre, cadmio, cobalto y níquel) y por lo tanto precipiten. El objetivo de esta etapa es conseguir que la totalidad de todos estos metales divalentes precipiten en este paso.

25

La forma del segundo tanque de precipitación (5) no es relevante. Por facilidad de construcción, en una forma preferida de realización, se empleará un paralelepípedo rectangular. La superficie total se dimensiona en función de la tasa de retención metálica por unidad de superficie, así que en función de la concentración de los diferentes metales la superficie será mayor o menor.

30

El eje vertical debe ser de aproximadamente 4 m de profundidad, independientemente de las características químicas del agua a tratar, esto responde a criterios de evolución temporal ya que la disolución de reactivo y la precipitación de metales evoluciona verticalmente disolviendo y precipitando desde arriba hacia abajo (tasas de disolución de reactivo y precipitación de minerales que albergan los metales). Estos, de forma

aproximada, 4 m estarán divididos en (de abajo-arriba):

- 0.5 m de grava-bloques inertes al contacto con el agua (por ejemplo cuarzo)
- 2.5 m de relleno reactivo
- 0.5 m ocupado por el agua sobrenadante
- 0.5m de pared libre.

5

En general, la capa drenante (10) no tendrá una altura superior al 20% de la altura del material permeable y reactivo (12).

10

Igualmente, la altura del agua sobrenadante no debe ser superior al 25% de la altura del material permeable y reactivo (12).

Los tanques de precipitación (5) deben tener una altura de pared libre encima del sobrenadante igual o superior al 25% de la altura del material permeable y reactivo (12).

15

El tiempo de residencia del agua en el tanque dependerá del caudal de entrada y de la dimensión final del tanque, oscilando los tiempos de residencia hidráulica en el interior del tanque entre las 12 a 72 horas, teniendo en cuenta tanto el volumen de agua en el sobrenadante, como en el interior de la mezcla reactiva y en la capa drenante.

20

En este caso, la mezcla reactiva y permeable (12) para metales divalentes, debe generar un ambiente básico, para ello puede utilizarse por ejemplo óxido de magnesio (MgO) con tamaño de grano polvo (0.1-0.2 mm). La mezcla reactiva, igual que en el tanque (2), será: 80% inerte y 20% de reactivo.

25

La principal diferencia entre este segundo tanque de precipitación (5) y el primer tanque de precipitación (2) radica en la mezcla reactiva, ya que en este segundo tanque de precipitación (5) se sustituye el reactivo con tamaño grueso para generar ambiente neutro utilizado en el primer tanque de precipitación (2), por reactivo tamaño polvo para generar ambiente básico.

30

Tras el flujo gravitacional del agua por la mezcla reactiva y permeable (12), la capa drenante (10) y la arqueta de salida (11), el agua circula nuevamente por un canal abierto con cascadas de aireación (6) que conectan con una laguna de neutralización, que

puede estar provista o no con cascadas intermedias.

El tiempo de residencia hidráulico del agua en la laguna de neutralización (15) deberá ser superior a 8 horas.

5

El objetivo de esta quinta etapa del proceso, es lograr que el agua en desequilibrio químico de la salida del tanque de precipitación (5), por medio unas de cascadas de aireación (6) y una laguna de neutralización que puede incorporar también unas cascadas intermedias, se equilibre con la atmósfera y precipiten carbonatos de Ca y Mg, componentes que se encuentran en exceso tras la disolución del material reactivo en (2) y (5).

10

El agua de salida del tanque de precipitación (5) estará saturada en carbonatos de calcio y magnesio y en desequilibrio con la atmosfera. En las cascadas de aireación (6) junto con una laguna de neutralización con cascadas intermedias el agua se equilibrará con el CO<sub>2</sub> atmosférico y como consecuencia precipitarán estos carbonatos hasta alcanzar el agua valores de pH neutro. Este equilibrio químico se favorece dividiendo la laguna en dos sub-lagunas conectadas con cascadas del mismo ancho que la laguna, creando una diferencia de altura entre ambas sub-lagunas de aproximadamente un metro

15

20

Finalmente, el agua tratada se descarga (14) en un arroyo o cauce natural.

Una vez descrita suficientemente la naturaleza de la invención, así como un ejemplo de realización preferente, se hace constar a los efectos oportunos que los materiales, forma, tamaño y disposición de los elementos descritos podrán ser modificados, siempre y cuando ello no suponga una alteración de las características esenciales de la invención que se reivindican a continuación.

25

## **REIVINDICACIONES**

- 5 1.- Procedimiento para la depuración de aguas contaminadas por metales, en particular aguas ácidas procedentes de minas, que como efluente contaminante contienen hierro, aluminio, cromo, arsénico, molibdeno, vanadio, zinc, manganeso, cobre, cadmio, cobalto y níquel así como otros metales en pequeñas cantidades, caracterizado porque comprende las siguientes fases operativas:
- 10 a) La oxidación y precipitación de hierro, arsénico, molibdeno y vanadio mediante procesos biogeoquímicos espontáneos y naturales en el propio ambiente ácido del efluente contaminado.
- b) La generación de alcalinidad por disolución de material permeable y reactivo que genera un ambiente cercano a neutro, bajo el cual el hierro trivalente, el cromo y el aluminio precipitan arrastrando con ellos el arsénico, el vanadio, el molibdeno y
- 15 pequeñas cantidades de otros metales.
- c) El consumo de la alcalinidad generada en la etapa previa mediante la oxidación natural del hierro residual, y su precipitación y sedimentación.
- d) La generación de alcalinidad por disolución de material permeable y reactivo que genere un ambiente netamente básico, bajo el cual los metales divalentes contenidos
- 20 en la solución se vuelvan insolubles (principalmente zinc, manganeso, cobre, cadmio, cobalto y níquel) y por lo tanto precipiten, y
- e) La neutralización del agua depurada y libre de metales mediante el equilibrio químico natural con la atmósfera y la precipitación de carbonatos.
- 25 caracterizado porque las fases operativas a) – e) señaladas tienen lugar de forma secuencial en el orden indicado y porque cada una de las fases se realiza en una única etapa de tratamiento.
- 30 2.- Procedimiento para la depuración de aguas contaminadas por metales, según reivindicación 1, caracterizado porque la etapa de oxidación y precipitación de hierro, arsénico, molibdeno y vanadio, tiene lugar en una laguna (1).
- 3.- Procedimiento para la depuración de aguas contaminadas por metales, según reivindicación 1, caracterizado porque la etapa de la generación de alcalinidad por

disolución de material permeable y reactivo que genera un ambiente cercano a neutro, bajo el cual el hierro trivalente, el cromo y el aluminio precipitan arrastrando con ellos el arsénico, el vanadio, el molibdeno y pequeñas cantidades de otros metales, tiene lugar en un tanque de precipitación (2).

5

4.- Procedimiento para la depuración de aguas contaminadas por metales, según reivindicación 1, caracterizado porque la etapa de consumo de la alcalinidad generada en la etapa previa, tiene lugar mediante la oxidación natural del hierro residual en unas cascadas de oxidación (3), y su precipitación y sedimentación, tiene lugar en una balsa de precipitación-decantación (4).

10

5.- Procedimiento para la depuración de aguas contaminadas por metales, según reivindicación 1, caracterizado porque la etapa de la generación de alcalinidad por disolución de material permeable y reactivo que genere un ambiente netamente básico, bajo el cual los metales divalentes contenidos en la solución se vuelvan insolubles (principalmente zinc, manganeso, cobre, cadmio, cobalto y níquel) y por lo tanto precipiten, tiene lugar en un tanque de precipitación (5).

15

6.- Procedimiento para la depuración de aguas contaminadas por metales, según reivindicación 1, caracterizado porque la etapa de neutralización del agua depurada y libre de metales mediante el equilibrio químico natural con la atmósfera y la precipitación de carbonatos, tiene lugar en unas lagunas de neutralización (15) con cascadas de aireación intermedias (13).

20

7.- Instalación para la depuración de aguas contaminadas por metales, en particular aguas ácidas procedentes de minas, que como efluente contaminante contienen hierro, aluminio, cromo, arsénico, molibdeno, vanadio, zinc, manganeso, cobre, cadmio, cobalto y níquel, así como otros metales en pequeñas cantidades, caracterizada porque comprende:

25

- una laguna (1) receptora del efluente contaminado por metales
- un tanque de precipitación (2) relleno con material permeable y reactivo (9) que genere condiciones cercanas a neutras
- unas cascadas de oxidación (3) unidas a una balsa de precipitación-decantación (4)
- un tanque de precipitación (5) relleno con material permeable y reactivo (12) que

30

genere condiciones básicas

- una laguna de neutralización (15) que puede estar dividida en dos sub-lagunas (15,15) conectadas con unas cascadas de aireación intermedias (13)
- un conjunto de canales abiertos (8, 8', 14) que comunican cada una de las partes de la instalación.

5

8.- Instalación para la depuración de aguas contaminadas por metales, según reivindicación 7, caracterizada porque el tiempo de residencia hidráulico del agua en la laguna (1) será de aproximadamente 24 - 32 horas.

10

9.- Instalación para la depuración de aguas contaminadas por metales, según reivindicación 7, caracterizada porque la profundidad del agua en la laguna (1) será inferior a 1 m.

15

10.- Instalación para la depuración de aguas contaminadas por metales, según reivindicación 7, caracterizada porque el fondo de la laguna (1) mantiene las irregularidades del terreno natural.

20

11.- Instalación para la depuración de aguas contaminadas por metales, según reivindicación 7, caracterizada porque la laguna (1) se construye sobre el propio terreno natural simplemente mediante el levantamiento de un dique.

25

12.- Instalación para la depuración de aguas contaminadas por metales, según reivindicación 7, caracterizada porque a la salida de la laguna (1) se ha previsto un canal abierto (8) a través del cual el agua fluye desde dicha laguna (1) al tanque de precipitación (2).

30

13.- Instalación para la depuración de aguas contaminadas por metales, según reivindicación 7, caracterizada porque la superficie del tanque de precipitación (2) se dimensiona en función de la tasa de retención metálica por unidad de superficie.

14.- Instalación para la depuración de aguas contaminadas por metales, según reivindicación 7, caracterizada porque el tiempo de residencia hidráulico del agua en el tanque de precipitación (2) será superior a 36 horas.



- 5 15.- Instalación para la depuración de aguas contaminadas por metales, según reivindicación 7, caracterizada porque en el tanque de precipitación (2) está relleno con una mezcla reactiva y permeable (9) para metales trivalentes compuesta por un material inerte grueso (por ejemplo virutas de madera) mezclado con un reactivo alcalino que genere un ambiente cercano a neutro con tamaño de grano arena, el cual estará disperso en el material inerte.
- 10 16.- Instalación para la depuración de aguas contaminadas por metales, según reivindicación 7, caracterizada porque en el tanque de precipitación (2) está relleno con una mezcla reactiva y permeable (9) compuesta en una proporción de un 80% de material inerte y un 20% de material reactivo, de forma que se garantiza aproximadamente un 50% de porosidad en el conjunto.
- 15 17.- Instalación para la depuración de aguas contaminadas por metales, según reivindicación 7, caracterizada porque el reactivo alcalino que se emplea en el tanque de precipitación (2) presenta una granulometría entre 1 – 5 mm.
- 20 18.- Instalación para la depuración de aguas contaminadas por metales, según reivindicación 7, caracterizada porque en el fondo del tanque de precipitación (2) se ha previsto una capa drenante (10) por la que el agua pasa hacia una arqueta de salida (11).
- 25 19.- Instalación para la depuración de aguas contaminadas por metales, según reivindicación 18, caracterizada porque la capa drenante (10) no tendrá una altura superior al 20% de la altura de la mezcla reactiva y permeable (9) y estará formada por un material inerte al contacto con el agua.
- 30 20.- Instalación para la depuración de aguas contaminadas por metales, según reivindicación 7, caracterizada porque la altura del agua sobrenadante en el tanque de precipitación (2) no debe ser superior al 25% de la altura de la mezcla reactiva y permeable (9).
- 21.- Instalación para la depuración de aguas contaminadas por metales, según

reivindicación 7, caracterizada porque el tanque de precipitación (2) tiene una altura de pared libre encima del sobrenadante igual o superior al 25% de la altura de la mezcla reactiva y permeable (9).

5 22.- Instalación para la depuración de aguas contaminadas por metales, según reivindicación 7, caracterizado porque entre el tanque de precipitación (2) y la balsa decantadora (4) se ha previsto una cascada de oxidación (3), configurada a partir de un canal abierto escalonado en contacto con la atmósfera.

10 23.- Instalación para la depuración de aguas contaminadas por metales, según reivindicación 7, caracterizada porque el tiempo de residencia hidráulico del agua en la balsa decantadora (4) será de aproximadamente 24h.

15 24.- Instalación para la depuración de aguas contaminadas por metales, según reivindicación 7, caracterizada porque el fondo y las paredes de la balsa decantadora (4) presentan una superficie irregular.

20 25.- Instalación para la depuración de aguas contaminadas por metales, según reivindicación 7, caracterizada porque a la salida de la balsa decantadora (4) se ha previsto un canal abierto (8') a través del cual el agua fluye desde dicha balsa decantadora (4) al tanque de precipitación (5).

25 26.- Instalación para la depuración de aguas contaminadas por metales, según reivindicación 7, caracterizada porque la superficie del tanque de precipitación (5) se dimensiona en función de la tasa de retención metálica por unidad de superficie.

30 27.- Instalación para la depuración de aguas contaminadas por metales, según reivindicación 7, caracterizada porque el tiempo de residencia hidráulico del agua en el tanque de precipitación (5) está entre las 12 - 72 horas.

28.- Instalación para la depuración de aguas contaminadas por metales, según reivindicación 7, caracterizada porque en el tanque de precipitación (5) está relleno con una mezcla reactiva y permeable (12) para metales divalentes compuesta por un material inerte grueso (por ejemplo virutas de madera) mezclado con un reactivo alcalino que

genere un ambiente básico con tamaño de grano polvo, el cual estará disperso en el material inerte.

- 5 29.- Instalación para la depuración de aguas contaminadas por metales, según reivindicación 7, caracterizada porque en el tanque de precipitación (5) está relleno con una mezcla reactiva y permeable (12) compuesta en una proporción de un 80% de material inerte y un 20% de material reactivo, de forma que se garantiza aproximadamente un 50% de porosidad en el conjunto.
- 10 30.- Instalación para la depuración de aguas contaminadas por metales, según reivindicación 7, caracterizada porque el reactivo alcalino que se emplea en el tanque de precipitación (5) presenta una granulometría entre 0,1 – 0,2 mm.
- 15 31.- Instalación para la depuración de aguas contaminadas por metales, según reivindicación 7, caracterizada porque en el fondo del tanque de precipitación (5) se ha previsto una capa drenante (10) por la que el agua pasa hacia una arqueta de salida (11).
- 20 32.- Instalación para la depuración de aguas contaminadas por metales, según reivindicación 31, caracterizada porque la capa drenante (10) no tendrá una altura superior al 20% de la altura de la mezcla reactiva y permeable (12) y estará formada por un material inerte al contacto con el agua.
- 25 33.- Instalación para la depuración de aguas contaminadas por metales, según reivindicación 7, caracterizada porque la altura del agua sobrenadante en el tanque de precipitación (5) no debe ser superior al 25% de la altura de la mezcla reactiva y permeable (12).
- 30 34.- Instalación para la depuración de aguas contaminadas por metales, según reivindicación 7, caracterizada porque el tanque de precipitación (5) tiene una altura de pared libre encima del sobrenadante igual o superior al 25% de la altura de la mezcla reactiva y permeable (12).
- 35.- Instalación para la depuración de aguas contaminadas por metales, según

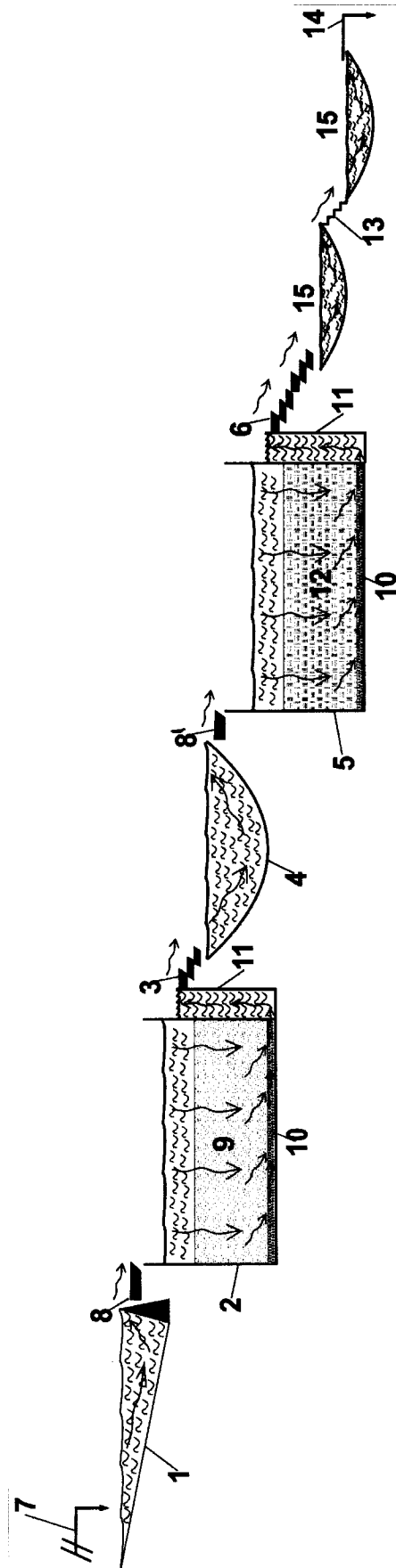
reivindicación 7, caracterizado porque entre el tanque de precipitación (5) y la laguna de neutralización (15) se ha previsto una cascada de oxidación (6), configurada a partir de un canal abierto escalonado en contacto con la atmósfera.

5 36.- Instalación para la depuración de aguas contaminadas por metales, según reivindicación 7, caracterizada porque el tiempo de residencia hidráulico del agua en la laguna de neutralización (15) es superior a 8 horas.

10 37.- Instalación para la depuración de aguas contaminadas por metales, según reivindicación 7, caracterizado porque la laguna de neutralización (15) está dividida en dos sub-lagunas (15,15) conectadas con cascadas (13) del mismo ancho que la laguna, creando una diferencia de altura entre ambas sub-lagunas de aproximadamente un metro.

15 38.- Instalación para la depuración de aguas contaminadas por metales, según reivindicación 7, caracterizado porque entre la laguna de neutralización (15) y el cauce receptor se ha previsto un canal abierto (14).

20





OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201301011

②② Fecha de presentación de la solicitud: 28.10.2013

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C02F1/52** (2006.01)  
**C02F1/66** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	MACÍAS, F. et al. From highly polluted Zn-rich acid mine drainage to non-metallic waters: Implementation of a multi-step alkaline passive treatment system to remediate metal pollution. Science of The Total Environment 433 : 323-330 (1 Sep. 2012). ISSN: 0048-9697 doi:10.1016/j.scitotenv.2012.06.084	1-37
A	CARABALLO, M.A. et al. Field multi-step limestone and MgO passive system to treat acid mine drainage with high metal concentrations. Applied Geochemistry 24(12): 2301-2311(2009). ISSN: 0883-2927. doi:10.1016/j.apgeochem.2009.09.007	1-37
A	MACÍAS, F. et al. Natural pretreatment and passive remediation of highly polluted acid mine drainage. J Environ Manage 104:93-100 (15 Aug. 2012). ISSN: 0301-4797 (print). ISSN: 1095-8630 (electronic). doi:10.1016/j.jenvman.2012.03.027	1-37
A	US US2012160751 A1 (KOREA INST. GEOSCIENCE & MINERA) 28.06.2012, Todo el documento	1-37

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  
01.12.2014

Examinador  
M. Á. Martín-Falquina Garre

Página  
1/5

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, BIOSIS, NPL, XPESP

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 01.12.2014

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-37	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-37	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>

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 se publica.



**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	MACÍAS, F. et al. From highly polluted Zn-rich acid mine drainage to non-metallic waters: Implementation of a multi-step alkaline passive treatment system to remediate metal pollution. Science of The Total Environment 433 : 323-330 (1 Sep. 2012). ISSN: 0048-9697 doi:10.1016/j.scitotenv.2012.06.084	01.09.2012
D02	CARABALLO, M.A. et al. Field multi-step limestone and MgO passive system to treat acid mine drainage with high metal concentrations. Applied Geochemistry 24(12): 2301-2311(2009). ISSN: 0883-2927. doi:10.1016/j.apgeochem.2009.09.007	17.09.2009
D03	MACÍAS, F. et al. Natural pretreatment and passive remediation of highly polluted acid mine drainage. J Environ Manage 104:93-100 (15 Aug. 2012) . ISSN: 0301-4797 (print). ISSN: 1095-8630 (electronic).doi:10.1016/j.jenvman.2012.03.027	15.08.2012

**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**

La invención se refiere a un procedimiento para la depuración de aguas contaminadas por metales, tales como las aguas ácidas de mina, así como a la instalación para su puesta en práctica.

Los siguientes documentos se han tenido en consideración:

D01: divulga un procedimiento para la eliminación completa de metales de aguas ácidas de mina y la instalación correspondiente. En una primera etapa se produce una oxidación espontánea del hierro en una laguna, a continuación el agua pasa a través de unos tanques con sustratos reactivos calizos generadores de alcalinidad y por una serie de cascadas de aireación y finalmente por un tanque relleno de una mezcla reactiva formada por polvo de MgO y virutas de madera. A la salida de este tanque el agua se vierte directamente al valle.

D02: divulga un procedimiento pasivo para depuración de aguas ácidas de mina que, entre otras etapas, incluye dos en las que el agua pasa a través de sustratos reactivos generadores de alcalinidad con el fin de eliminar los metales contaminantes. Describe igualmente una instalación para la puesta en práctica del procedimiento

D03: se refiere a un procedimiento para depuración de aguas ácidas de mina mediante un sustrato reactivo generador de alcalinidad que incluye un tratamiento previo de oxidación natural del hierro en una laguna.

**Reivindicación 1**

D01 se considera el documento del estado de la técnica más cercano a la reivindicación 1 porque divulga un procedimiento pasivo para depuración de aguas ácidas de mina similar al de la reivindicación 1. Comprende una etapa inicial de oxidación natural del hierro en una laguna, seguida de dos fases operativas sucesivas en las que el agua pasa a través de sustratos reactivos generadores de alcalinidad. En la primera se eliminan los metales trivalentes y en la segunda los metales divalentes. Sin embargo, el tratamiento con el primer sustrato reactivo generador de alcalinidad se produce en dos etapas y no en una única etapa como menciona la reivindicación 1 (ver en D01 la figura 1, las etapas T1 y T2). Además, no divulga la fase final de neutralización del agua depurada y libre de metales mediante el equilibrio químico natural con la atmósfera y la precipitación de carbonatos (fase e de la invención).

En consecuencia la reivindicación 1 cumple con el requisito de novedad del Art. 6 LP con respecto a D01.

El documento D02 se considera igualmente próximo a la reivindicación 1 porque divulga un procedimiento pasivo para depuración de aguas ácidas de mina que incluye dos fases operativas en las que el agua pasa a través de sustratos reactivos generadores de alcalinidad. Sin embargo no divulga la fase inicial de oxidación natural del hierro por acción de la propia acidez del agua (fase a de la invención) ni la fase final de neutralización del agua depurada y libre de metales mediante el equilibrio químico natural con la atmósfera y la precipitación de carbonatos (fase e de la invención).

En consecuencia la reivindicación 1 cumple con el requisito de novedad del Art. 6 LP con respecto a D01.

Otro procedimiento de depuración que incluye una fase de oxidación espontánea del hierro similar al de la invención está descrito en D03, pero tampoco menciona la fase final de neutralización.

Dado que ninguno de los documentos del estado de la técnica, considerado aisladamente o en combinación con alguno de los restantes, divulga las etapas del procedimiento de depuración al que se refiere la reivindicación 1 y puesto que no existe en el estado de la técnica considerado ninguna sugerencia que impulse al experto en la materia a incluir en el procedimiento una fase final de neutralización natural previa a su vertido como hace la reivindicación 1, se considera que dicha reivindicación cumple con los requisitos de novedad y actividad inventiva de los Art. 6 y 8 LP.

#### Reivindicaciones 2-6

Las reivindicaciones 2-6 en tanto que dependientes de la reivindicación 1 también cumplen con los requisitos de novedad y actividad inventiva de los Art. 6 y 8 LP.

#### Reivindicación 7

D01 se considera el documento del estado de la técnica más cercano a la invención según la reivindicación 7 porque divulga una instalación para el tratamiento pasivo de aguas ácidas de mina que comprende una laguna receptora del efluente contaminado, un tanque con un sustrato reactivo calizo que genera condiciones cercanas a neutras, cascadas de oxidación y balsas de decantación y un segundo tanque con un sustrato reactivo diseñado para incrementar el pH, todo ello comunicado mediante canales abiertos (ver figura 1). Sin embargo no divulga la laguna de neutralización.

D02 : divulga una instalación similar con dos tanques con un sustrato reactivo calizo, cascadas de oxidación, balsas de decantación y un tanque con un sustrato reactivo de magnesia caustica diseñado para eliminar los metales divalentes (ver figura 1). No divulga la laguna de neutralización.

Tampoco D03 menciona la existencia de una laguna de neutralización a la salida de la instalación.

Dado que ninguno de los documentos del estado de la técnica considerado divulga o sugiere una instalación que incluya en su parte final una o varias lagunas de neutralización como incluye la de la reivindicación 7, se considera que dicha reivindicación cumple con los requisitos de novedad y actividad inventiva de los Arts. 6 y 8 LP.

#### Reivindicaciones 8-37

El resto de reivindicaciones 8-37 en tanto que dependientes directa o indirectamente de la reivindicación 7, cumplen con los requisitos de novedad y actividad inventiva de los Arts. 6 y 8 LP.