

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 738 884**

21 Número de solicitud: 201830759

51 Int. Cl.:

**C02F 9/14** (2006.01)

**C02F 3/34** (2006.01)

**C02F 1/72** (2006.01)

**C02F 101/10** (2006.01)

**C02F 103/10** (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

**25.07.2018**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**27.01.2020**

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

**27.03.2020**

Fecha de concesión:

**02.06.2020**

45 Fecha de publicación de la concesión:

**09.06.2020**

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD DE SEVILLA (100.0%)  
Pabellón de Brasil - P<sup>o</sup> de las Delicias, s/n  
41013 Sevilla (Sevilla) ES**

72 Inventor/es:

**CARRANZA MORA, Francisco;  
ROMERO ALETA, Rafael;  
IGLESIAS GONZÁLEZ, Nieves y  
MAZUELOS ROJAS, Alfonso**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE BIOOXIDACIÓN DE TIOSALES**

57 Resumen:

Procedimiento de biooxidación de tiosales.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la eliminación de tiosales en aguas de procesos como las de concentración de menas de sulfuros metálicos mediante molienda y flotación, que comprende una etapa de acidificación en condiciones aireadas en presencia de Cu(II) seguida de una biooxidación en biorreactor de lecho fijo inundado caracterizada porque se lleva a cabo con microorganismos del género Acidithiobacillus.

ES 2 738 884 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015.  
Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

## DESCRIPCIÓN

### Procedimiento de biooxidación de tiosales

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la eliminación de tiosales en  
aguas de procesos como las de concentración de menas de sulfuros metálicos  
mediante molienda y flotación, que comprende una etapa de acidificación en  
condiciones aireadas en presencia de Cu(II) seguida de una biooxidación en  
10 biorreactor de lecho fijo inundado caracterizada porque se lleva a cabo con  
microorganismos del género *Acidithiobacillus*.

Por tanto, la presente invención se ubica en las áreas de conocimiento de la Ingeniería  
química y la biotecnología, particularmente en el sector de actividad minero-  
metalúrgico en plantas de producción de concentrados de minerales de sulfuros  
15 metálicos mediante procedimientos de molienda y flotación.

### ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los licores en plantas industriales de molienda y flotación para la concentración de  
20 menas de sulfuros metálicos pueden acumular tiosales, particularmente cuando  
contienen pirita (Druschel y col, Kinetics and Mechanism of Trithionate and  
Tetrathionate Oxidation at Low pH by Hydroxyl Radicals. *Aquatic Geochemistry* 2003,  
00: 1–20). En este caso, es necesaria la purga de las tiosales del circuito ya que, a  
partir de ciertas concentraciones, su presencia afecta negativamente a la selectividad  
25 de la flotación.

Las tiosales son especies químicas metaestables que se oxidan espontáneamente con  
el aire formando finalmente ácido sulfúrico (Vongporm, 2008 *Thiosalt behaviour in  
aqueous media. MEng Thesis, Memorial University of Newfoundland*). En los países  
30 desarrollados el vertido de licores de proceso conteniendo tiosales está restringido  
debido a que lleva asociado un aumento de la acidez y una disminución de la  
concentración de oxígeno disuelto en el cuerpo receptor (Dinardo y Sally, 1998  
Treatment of thiosalts in milling effluent: A review of treatment process: Mining and  
Mineral Sciences Laboratories Report presented at Thiosalts Consortium-Phase II).

35

La eliminación de las tiosales en aguas de proceso permite su reutilización y/o vertido. Esto es posible mediante la oxidación de las tiosales hasta ácido sulfúrico y corrección de la acidez generada por adición de sustancias alcalinas (Dinardo y Sally, 1998; Kuyucak, Mining, the environment and the treatment of mine effluents. *International Journal of Environment and Pollution*, 1998, 10, 315–325; Kuyucak *Waste Processing and Recycling IV*, 2001, 481–495; Lu y col., *Inorg. Chem.* 2010, 49, 6026–6034). La oxidación de las tiosales en disolución se ha probado aplicando métodos fotolíticos directos e indirectos; irradiación ultrasónica; adsorción sobre hidróxidos de hierro; empleo de agentes oxidantes diversos como ozono, oxígeno, agua oxigenada mezcla SO<sub>2</sub> – aire, Fe<sup>3+</sup> – O<sub>2</sub> y empleo de catalizadores microbianos. De todas estas opciones la más extendida industrialmente es la de oxidación natural mediante lagunaje.

La oxidación con agua oxigenada es posible utilizando condiciones de operación suaves, siendo un proceso rápido y eficaz que no incorpora sustancias extrañas al medio que necesiten ser eliminadas posteriormente; no obstante, requiere del uso del reactivo Fenton (Fe(II) + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) por condicionantes cinéticos (Lu y col., 2010), lo que elimina la ventaja antes descrita.

La oxidación natural en balsas es la práctica industrial más común para la eliminación de tiosales en aguas de proceso (Dinardo y Sally, 1998; Kuyucak, 1998, Kuyucak y col 2001). Es un tratamiento pasivo, sin requerimientos de aporte de reactivos y energía, en el que la flora bacteriana autóctona cataliza la oxidación de las tiosales con el aire. Las balsas consisten en grandes depresiones en el terreno con gran volumen y gran superficie. Al estar a la intemperie, existe una dependencia significativa entre la eficacia de la oxidación natural en balsas y las condiciones climáticas (Montes-Rosúa, *Hydrometallurgy* 2018, 178, 37-42). Así mismo, las dificultades para la transferencia de oxígeno desde el aire hacia zonas algo profundas de las balsas, contribuye a una cinética muy lenta.

Se han descrito dos biorreactores de lecho fijo a escala de laboratorio para realizar la biooxidación de las tiosales en continuo:

- Biorreactor de lecho fijo de riego por percolación para la biooxidación de tiosulfato (Liljevqvist *Biotechnology and Bioengineering*, 2011, Vol. 108, No. 6). Se han usado dos tipos de lecho: partículas de carbón activo y material plástico

- estructurado. El biorreactor es inoculado con la especie ferrooxidante *Acidithiobacillus ferrivorans* adaptada previamente a la metabolización de tiosulfato. El biorreactor es alimentado por la parte superior con disolución conteniendo tiosulfato y por la parte inferior con aire enriquecido en anhídrido carbónico. La operación en continuo requiere el aporte externo de microorganismos y no alcanza estados estacionarios. La máxima velocidad de biooxidación de tiosulfato es 0,32 Kg/h·m<sup>3</sup> cuando el lecho es carbón activo y 0,12 Kg/hm<sup>3</sup> cuando el lecho es material plástico.
- 5
- 10 - Biorreactor de lecho fijo inundado para la biooxidación del ion ferroso (Mazuelos et al *Mineral Eng.* 1999, 12, 559-564) adaptado in situ para metabolizar tetrionato (Iglesias y col En: *International Journal of Mineral Processing.* 2016, Vol. 155. Pag. 91-98). El lecho está constituido por partículas de arena sílicea diseñado para la biooxidación de ferroso y dotado de biopelículas ferrooxidantes; cuando el reactor alcanza el estado estacionario en la biooxidación de ferroso se sustituye la alimentación por una disolución de tetrionato potásico sintético.
- 15

Así pues, sería deseable disponer de un procedimiento eficaz y controlado de eliminación de las tiosales procedentes de las aguas para la concentración de menas de sulfuros metálicos para poder reutilizar y/o verter las aguas del proceso, que sea menos costoso y que no suponga un impacto medioambiental y visual.

20

## DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

- 25 El objeto de esta invención es el desarrollo de un procedimiento para la eliminación de tiosales en aguas de plantas como las procedentes de instalaciones de concentración de sulfuros metálicos. Estas aguas consisten en disoluciones ácidas que contienen mezcla de tiosales como son los politionatos, tiosulfato, y sulfito.
- 30 En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la eliminación de tiosales en aguas de procesos de concentración de menas de sulfuros metálicos mediante molienda y flotación, que comprende las siguientes etapas:
- a) etapa química en la que se elimina tiosulfato mediante dismutación en medio ácido y en la que se elimina sulfito mediante reacción de oxidación con oxígeno

catalizada por ion cúprico obteniéndose aguas que contienen politionatos en ausencia de tiosulfato y sulfito;

- b) etapa biológica para la eliminación de tiosales de las aguas resultantes de la etapa (a) mediante biooxidación con microorganismos del género *Acidithiobacillus*, y preferiblemente *Acidithiobacillus thiooxidans*, a una temperatura de entre 10° C y 34 °C, en biorreactores de lecho fijo inundado generando ácido sulfúrico y sulfato como productos.

Así pues, la presente invención describe un procedimiento para la oxidación de tiosales en licores reales de plantas industriales, que consta de dos etapas. Una etapa química de acidificación de los licores en presencia de ion cúprico en condiciones aireadas, lo que resulta en la dismutación del tiosulfato hasta sulfito y azufre elemental, y la posterior oxidación del sulfito generado hasta sulfato. Y una etapa biológica para la biooxidación del resto de tiosales (politionatos) en biorreactores de lecho fijo conteniendo microorganismos del género *Acidithiobacillus* adheridos sobre partículas. Respecto de los procedimientos aplicados hasta el momento o en fase de desarrollo, esta invención posibilita la oxidación de mezclas de tiosales en licores industriales de la forma más rápida, eficiente, controlable y barata, sin necesidad de utilizar reactivos costosos como el agua oxigenada y siendo respetuosa con el medioambiente

En otra realización la invención se refiere al procedimiento tal y como se ha definido anteriormente, donde las aguas de proceso se caracterizan por ser disoluciones ácidas que contienen mezclas de tiosales en concentración de hasta 8 g/L.

Las aguas susceptibles de ser tratadas por este procedimiento pueden contener tiosales en concentración hasta 8 g/L. De estos 8 g/L, la concentración de tiosulfato puede ser hasta 1 g/L, siendo el resto de tiosales: sulfito y politionatos (principalmente tritionato, tetrionato y pentionato).

En otra realización la invención se refiere al procedimiento tal y como se ha definido anteriormente, donde las aguas de proceso se caracterizan por ser disoluciones ácidas que contienen mezclas de tiosales en concentración de hasta 8 g/L de los cuales hasta 1 g/L de tiosales corresponde a tiosulfatos y el resto de tiosales corresponde a sulfito y politionatos, y preferiblemente sulfito y politionatos

seleccionados de tritionato, tetrionato y pentionato.

El valor de pH es, típicamente, inferior a 4. Pueden acompañar Ca en concentración inferior a 1,5 g/L y metales pesados y metaloides (como Cu, Fe, Co, Mn, Zn y As) en  
5 concentración inferior a 0,2 g/L.

En otra realización la invención se refiere al procedimiento tal y como se ha definido anteriormente, donde en la etapa (a) la acidificación se lleva a cabo hasta pH próximo a 1,5 por adición de ácido sulfúrico en presencia de ion cúprico en concentración  
10 comprendida entre 5 y 20 mg/L por adición de sulfato de cobre, que se realiza en continuo o discontinuo, en un reactor o una cascada de reactores en serie tanque agitado aireado.

La etapa química se realiza en continuo o discontinuo pudiéndose desarrollar a  
15 temperatura ambiente en un reactor o una cascada de reactores tanque agitado en serie aireados. En esta etapa se añade a las aguas a tratar sulfato de cobre y ácido sulfúrico, hasta alcanzar concentración de ion cúprico entre 5 y 20 mg/L y pH próximo a 1,5 en la mezcla final.

20 El ácido añadido cataliza la reacción de dismutación del tiosulfato hasta sulfito y azufre elemental.



25 El cobre añadido cataliza la oxidación con aire del sulfito generado hasta sulfato.



30 Siguiendo estas pautas, el tiempo de operación o el tiempo de residencia en reactor o reactores para la eliminación completa de tiosulfato y sulfito es inferior a 10 horas.

En otra realización la invención se refiere al procedimiento tal y como se ha definido anteriormente, donde el tiempo de operación de la etapa (a) es inferior a 10 h.

35 Aunque la temperatura de operación óptima de la etapa (b) se encuentra en torno a los



34 °C, la temperatura recomendable de operación no debe sobrepasar este valor, ya que a 40°C, la eficacia de la biooxidación para los microorganismos citados, es nula.

5 En otra realización la invención se refiere al procedimiento tal y como se ha definido anteriormente, donde la temperatura a la que se lleva a cabo la etapa (b) es de entre 10 °C y 34 °C, y preferiblemente de 34 °C.

10 En otra realización la invención se refiere al procedimiento tal y como se ha definido anteriormente, donde la etapa (b) se lleva a cabo en un biorreactor de lecho fijo con dos zonas contiguas diferenciadas: una inferior carente de lecho por la que entran y se mezclan los fluidos de alimentación (aire y licor conteniendo tiosales) y, sobre ella, una superior conteniendo el lecho consistente en partículas discretas dispuestas al azar.

15 El licor y el aire, formando burbujas, ascienden a través del lecho. El líquido sale del biorreactor por la espita situada en la parte superior de la zona de lecho.

20 Los licores que alimentan el biorreactor no pueden contener conjuntamente politionatos y tiosulfato. Las mezclas de estos iones inhiben severamente e irreversiblemente la acción microbiana.

La etapa biológica se realiza en biorreactor continuo de lecho fijo. En este biorreactor se pueden distinguir dos zonas contiguas:

25 - Una inferior, carente de lecho, denominada zona de mezcla. En ella se localizan espitas para la entrada de aire y de licor procedente de la etapa química.

30 - Un superior, que alberga el lecho, denominada zona de lecho. En ella se localizan partículas empaquetadas al azar. La forma de las partículas puede ser diversa, preferentemente pseudoesféricas o cúbicas. El material de las partículas puede ser arena silíceo, otros materiales cerámicos, vidrio y materiales plásticos, preferentemente espuma de poliuretano. Las partículas reposan sobre un soporte permeable al paso del líquido y de aire.

35 La población microbiana en el biorreactor está constituida mayoritariamente por especies sulfooxidantes del género *Acidithiobacillus* (preferentemente *Acidithiobacillus*)

*thiooxidans*). Las células pueden estar suspendidas en el medio líquido y mayoritariamente soportadas sobre las partículas del lecho.

5 En otra realización la invención se refiere al procedimiento tal y como se ha definido anteriormente, donde el soporte del lecho así como cualquier elemento del reactor en contacto con el líquido es de material no metálico con carácter reductor del sulfato.

10 En otra realización la invención se refiere al procedimiento tal y como se ha definido anteriormente, donde se utiliza un lecho de partículas de material inerte al medio.

15 En otra realización la invención se refiere al procedimiento tal y como se ha definido anteriormente, donde el lecho de partículas de material inerte al medio se selecciona de carbón activo, carbón pirolítico, poliuretano, arena silíceo, materiales cerámicos, vidrio y materiales plásticos.

20 En otra realización la invención se refiere al procedimiento tal y como se ha definido anteriormente, donde se utiliza un biorreactor de lecho fijo en el que el flujo de aire y líquido es ascendente; inundando éste último todo el lecho y saliendo por la parte superior de éste.

25 En otra realización la invención se refiere al procedimiento tal y como se ha definido anteriormente, donde la puesta en marcha de los biorreactores de lecho fijo se lleva a cabo en dos etapas consecutivas:

- 30 i) inoculación, donde las partículas del lecho se ponen en contacto con inóculo activo de células del género *Acidithiobacillus* y licor, oxidándose las tiosales; y
- ii) recirculación donde se conecta el biorreactor con un tanque que almacena licor conteniendo mezclas de politionatos en ausencia de tiosulfato y sulfito y se recircula el contenido de ambos dispositivos con oxidación completa de las tiosales.

35 La puesta en marcha del biorreactor sigue un protocolo que tiene lugar en dos etapas:

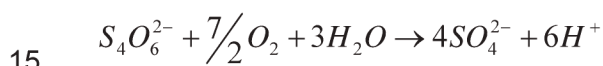
- Inoculación. En esta etapa se impregna el lecho con inóculo activo de volumen al menos el 10% del volumen hueco del biorreactor. Posteriormente, con la aireación conectada, se añade licor de alimentación hasta completar el volumen del biorreactor. Esta etapa concluye cuando se agotan las tiosales.



- Recirculación: Se conecta el biorreactor, mediante conducciones a tal efecto, con un tanque agitado que contiene licor de alimentación, de volumen al menos la mitad de volumen del biorreactor. Una bomba impulsa el intercambio de licores entre biorreactor y tanque agitado en circuito cerrado, en recirculación.
- 5 Concluye esta etapa cuando las tiosales son agotadas completamente.

La correcta puesta en práctica de este protocolo lleva a tiempos de puesta en marcha inferior a una semana; una vez concluido, el biorreactor puede operar en continuo.

- 10 Operando en continuo, el biorreactor es alimentado con licor tratado en la etapa química. El licor de salida del biorreactor contiene mayoritariamente ácido sulfúrico y sulfato; la biooxidación agota parcial o totalmente las tiosales procedentes de la etapa química. La biooxidación de tetratiónato, normalmente la tiosal más estable y abundante, tiene lugar a través de la siguiente ecuación química.



En otra realización la invención se refiere al procedimiento tal y como se ha definido anteriormente, donde la etapa (b) deja de ser operativa total o parcialmente cuando la alimentación contiene tiosulfato además de politionatos.

20

En otra realización la invención se refiere al procedimiento tal y como se ha definido anteriormente, donde la etapa (b) deja de ser operativa total o parcialmente cuando experimenta una interrupción de suministro de aire.

- 25 En otra realización la invención se refiere al procedimiento tal y como se ha definido anteriormente, donde la interrupción del suministro de aire puede tener un efecto irreversible.

- 30 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

35

## BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

**FIG. 1** Diagrama conceptual del procedimiento objeto de esta invención para la eliminación de tiosales en aguas de plantas industriales para la concentración de minerales de sulfuros metálicos. Este procedimiento consta de dos etapas en serie, una química, aireada con adición de ácido sulfúrico y sulfato de cobre, para la eliminación de tiosulfato por dismutación y sulfito por oxidación catalizada por Cu(II), y una biológica, para la biooxidación aeróbica en biorreactor de lecho fijo poblado por microorganismos del género *Acidithiobacillus*.

5  
10

**FIG. 2** Esquema de biorreactor de lecho fijo para la biooxidación de mezclas de politionatos con microorganismos del género *Acidithiobacillus* soportados sobre el lecho. Consta de dos partes: una inferior hueca para la entrada y mezcla de licor a biooxidar y aire, y una, sobre la anterior, constituida por un lecho de partículas empaquetadas al azar.

15

## EJEMPLOS

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la efectividad del procedimiento de la invención.

20

### **Procedimiento de biooxidación de tiosales contenidos en un licor de una planta de concentración de minerales de sulfuros metálicos**

25 Ejemplo 1:

El licor utilizado en el procedimiento tiene inicialmente una concentración de tiosales totales de 3761 mg/L. La concentración de tiosulfato es 317 mg/L y el pH 2,81.

30 El citado procedimiento costa de dos etapas consecutivas, la primera química y la segunda biológica (figura 1).

#### Etapa química

35 La etapa química se realiza en dos tanques de polipropileno agitados y aireados,

conectados en serie operando en continuo. El volumen de cada reactor es 200L, siendo el caudal de alimentación 60 L/h. En el primer reactor se ajusta el pH con ácido sulfúrico hasta 1,52 y se añade sulfato de cobre para alcanzar una concentración de Cu(II) de 20 mg/L. A la salida del segundo reactor no hay tiosulfato, siendo la  
5 concentración de tiosales totales 3186 mg/L y el pH 1,56. Esta etapa se lleva a cabo a temperatura ambiente.

#### Etapa biológica

10 El licor recogido en la etapa química se conduce hasta un biorreactor de lecho fijo. Este biorreactor consiste en una columna hueca vertical de metacrilato de 2 m de altura y 6,4 cm de diámetro en la que se pueden distinguir dos zonas contiguas (figura 2):

- 15
- una inferior, carente de lecho, denominada zona de mezcla. La zona de mezcla tiene una altura de 7 cm. En ella se localizan espitas para la entrada de aire y de licor procedente de la etapa química; y
  - una superior, que alberga el lecho fijo, denominada zona de lecho. La zona de lecho tiene una altura de 193 cm. El lecho está constituido por partículas cúbicas de 1cm de lado de espuma de poliuretano, de densidad 23 kg/m<sup>3</sup> y porosidad interna 0,985, empaquetadas al azar. El lecho se soporta sobre una  
20 rejilla plástica de porosidad 0,4 situada en la frontera de las zonas de mezcla y de lecho donde reposan las partículas. En la parte más alta de la zona de lecho se sitúa una espita para la salida de licor por rebose.

25

El proceso de puesta en marcha del biorreactor tiene lugar a una temperatura de entre 10 °C y 34 °C y dura 3 días. Se realiza en las dos etapas que se describen a continuación:

- 30
- Etapa de impregnación. Se riega el lecho con 1L de inóculo. El inóculo consiste en un cultivo enriquecido por resiembras sucesivas a partir de la flora microbiana autóctona de las aguas de proceso. El microorganismo dominante en el inóculo es *Acidithiobacillus thiooxidans*. El resto del volumen del biorreactor es ocupado por licor procedente de la etapa química y por burbujas  
35 de aire. El caudal de aireación es 836 mL/min.

- Etapa de recirculación. La salida del biorreactor se conecta a través de conducciones con un depósito conteniendo 8L de licor procedente de la etapa química. El licor contenido en el depósito es impulsado por una bomba alimentando el biorreactor. Todo ello resulta en un circuito cerrado para la recirculación de los licores. Una vez agotada las tiosales se abre el circuito y el biorreactor comienza a operar en continuo siendo alimentado por el licor procesado en la etapa química.

La operación continua se desarrolla en 40 días. Cuando el caudal de licor es 881 mL/h y el de aire 836 mL/min se alcanza una concentración de tiosales a la salida del biorreactor de 0,48 g/L, siendo la velocidad de biooxidación de las tiosales en el biorreactor de 2,38 g/h (0,37 Kg/h.m<sup>3</sup>).

#### Ejemplo 2:

Semejante al ejemplo anterior introduciendo modificaciones en las composiciones de los licores y de los tamaños de equipos. Así se trata un licor que contiene inicialmente una concentración de tiosales totales de 6800 mg/L, de los cuales 850 mg/L son de ion tiosulfato y 108 mg/L son de ion sulfito. El pH es de 2,80. La etapa química se realiza a temperatura ambiente añadiendo al licor 20 mg/L de ión cúprico. Cuando se ajusta el pH a 1,5 con ácido sulfúrico se elimina el tiosulfato y el sulfito en 6 horas y cuando se ajusta el pH a 1,25 se eliminan tiosulfato y sulfito en 4 horas. La etapa biológica se realiza en biorreactor que consiste en una columna hueca vertical de metacrilato de 8,4 cm de diámetro en la que la zona de mezcla (figura 2) tiene una altura de 5 cm y la zona de lecho tiene una altura de 10 cm. El lecho está constituido por partículas cúbicas de 1 cm de lado de espuma de poliuretano, de densidad 25 kg/m<sup>3</sup> y porosidad interna 0,985. El lecho se soporta sobre una rejilla plástica de porosidad 0,4 situada en la frontera de las zonas de mezcla y de lecho donde reposan las partículas. Este biorreactor se inocula con 80 mL de un cultivo cuya especie microbológica predominante es *Acidithiobacillus thiooxidans*, ocupándose el resto del volumen del biorreactor con licor procedente de la etapa química y por burbujas de aire. En la operación continua se alimenta licor tratado en la etapa química a un caudal de 129 mL/h, siendo la concentración de tiosales totales a la salida del biorreactor 1760 mg/L y el pH 1,37.

35

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la eliminación de tiosales en aguas de procesos de concentración de menas de sulfuros metálicos mediante molienda y flotación, que  
5 comprende las siguientes etapas:
- a. etapa química en la que se elimina tiosulfato mediante dismutación en medio ácido y en la que se elimina sulfito mediante reacción de oxidación con oxígeno catalizada por ion cúprico obteniéndose aguas que contienen politionatos en ausencia de tiosulfato y sulfito;
  - 10 b. etapa biológica para la eliminación de tiosales de las aguas resultantes de la etapa (a) mediante biooxidación con microorganismos del género *Acidithiobacillus*, a una temperatura de entre 10 °C y 34 °C, en biorreactores de lecho fijo inundado generando ácido sulfúrico y sulfato como productos.
- 15
2. El procedimiento según la reivindicación 1, donde las aguas de proceso se caracterizan por ser disoluciones ácidas que contienen mezclas de tiosales en concentración de hasta 8 g/L.
- 20
3. El procedimiento según cualquiera de las etapas 1 o 2, donde en la etapa (a) la acidificación se lleva a cabo hasta pH próximo a 1,5 por adición de ácido sulfúrico en presencia de ion cúprico en concentración comprendida entre 5 y 20 mg/L por adición de sulfato de cobre, que se realiza en continuo o discontinuo, en un reactor o una cascada de reactores en serie tanque agitado aireado.
- 25
4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la etapa (b) se lleva a cabo en un biorreactor de lecho fijo con dos zonas contiguas diferenciadas: una inferior carente de lecho por la que entran y se mezclan los fluidos de alimentación (aire y licor conteniendo tiosales) y, sobre ella, una superior  
30 conteniendo el lecho consistente en partículas discretas dispuestas al azar.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el soporte del lecho así como cualquier elemento del reactor en contacto con el líquido es de material no metálico con carácter reductor del sulfato.

35

6. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde se utiliza un lecho de partículas de material inerte al medio.
7. El procedimiento según la reivindicación 6, donde el lecho de partículas de material inerte al medio se selecciona de carbón activo, carbón pirolítico, poliuretano, arena silíceo, materiales cerámicos, vidrio y materiales plásticos.
8. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde se utiliza un biorreactor de lecho fijo en el que el flujo de aire y líquido es ascendente; inundando éste último todo el lecho y saliendo por la parte superior de éste.
9. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde la puesta en marcha de los biorreactores de lecho fijo se lleva a cabo en dos etapas consecutivas:
- i) inoculación, donde las partículas del lecho se ponen en contacto con inóculo activo de células del género *Acidithiobacillus* y licor, oxidándose las tiosales; y
  - ii) recirculación, donde se conecta el biorreactor con un tanque que almacena licor conteniendo mezclas de politionatos en ausencia de tiosulfato y sulfito y se recircula el contenido de ambos dispositivos con oxidación completa de las tiosales.



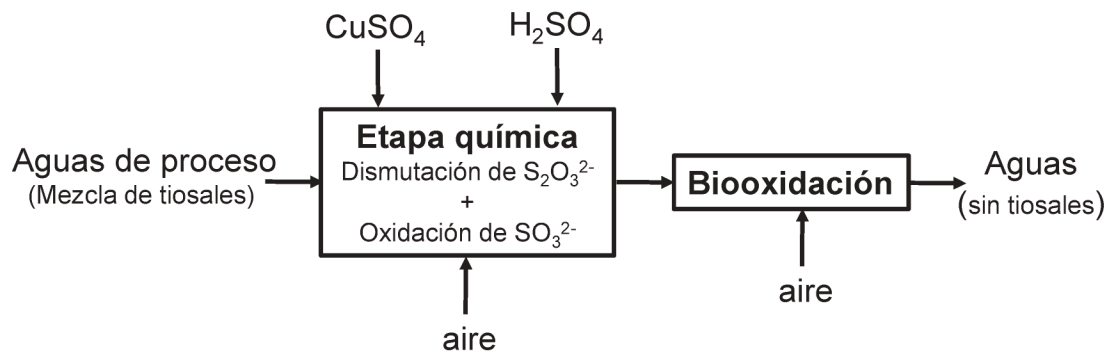


Fig. 1

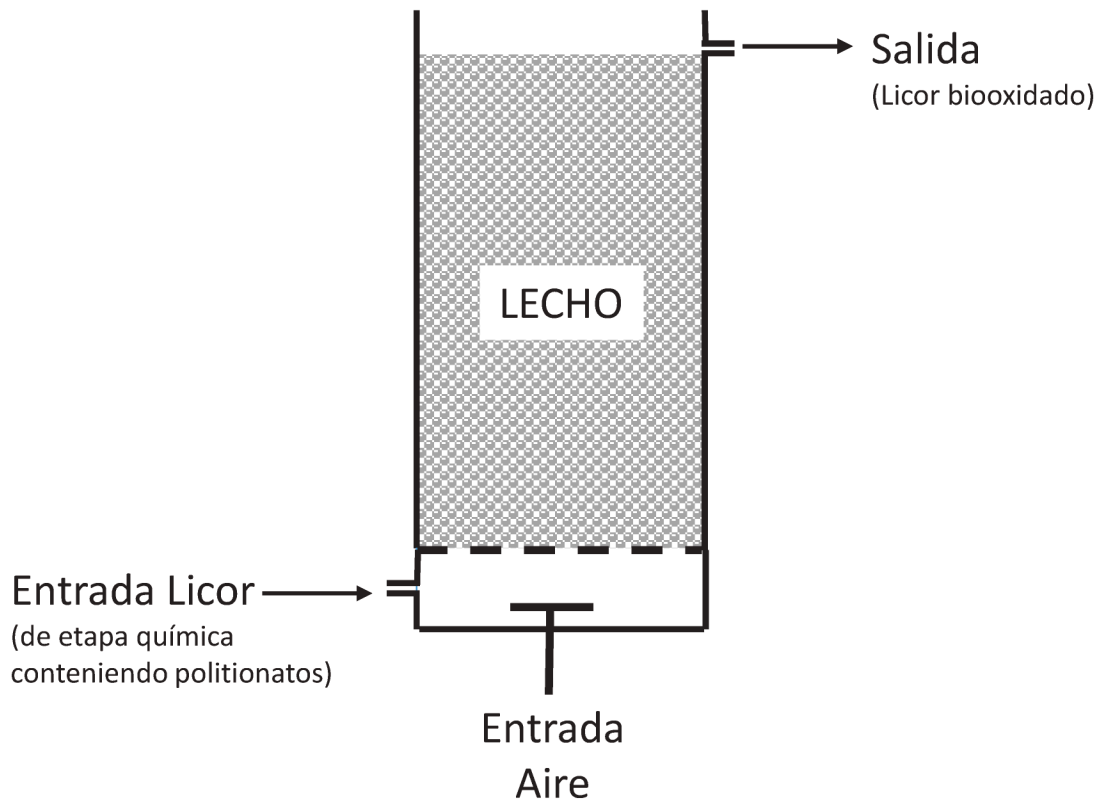


Fig. 2