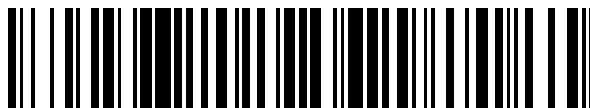


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 550 526**

21 Número de solicitud: 201430510

51 Int. Cl.:

**C02F 1/66** (2006.01)

**C02F 1/62** (2006.01)

**C22B 59/00** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**07.04.2014**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**10.11.2015**

56 Se remite a la solicitud internacional:

**PCT/ES2015/000045**

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDAD DE HUELVA (80.0%)**

**C/Dr. Cantero Cuadrado 6**

**21071 HUELVA ES y**

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES  
CIENTÍFICAS (20.0%)**

72 Inventor/es:

**NIETO LIÑÁN, Jose Miguel;**

**MACÍAS SUÁREZ, Francisco;**

**PÉREZ LÓPEZ, Rafael;**

**CARALLO MONGE, Manuel A. y**

**AYORA IBÁÑEZ, Carlos Tomás**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

54 Título: **Procedimiento de obtención de un recurso renovable de metales a partir de aguas ácidas de mina, e instalación correspondiente.**

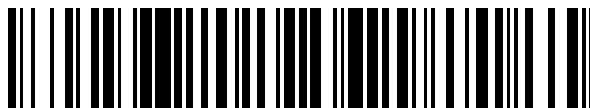
ES 2 550 526 A1

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 550 526**

21 Número de solicitud: 201430510

57 Resumen:

Procedimiento de obtención de un recurso renovable de metales a partir de aguas ácidas de mina, e instalación correspondiente.

El procedimiento está previsto para obtener un recurso renovable de metales, en particular tierras raras e itrio, a partir de aguas ácidas de mina, basándose en llevar a cabo una neutralización de la solución ácida rica en metales hasta un valor de pH de 4, mediante adición de una cantidad adecuada de reactivo alcalino, a continuación de cuya fase se lleva a cabo una precipitación masiva bajo las nuevas condiciones hidroquímicas de hierro, arsénico, cromo, molibdeno y vanadio, seguida de una neutralización de la solución anterior, hasta un valor de pH de 5,5, efectuándose finalmente una precipitación masiva bajo las nuevas condiciones hidroquímicas de aluminio, cobre, tierras raras e itrio. Este procedimiento se lleva a cabo mediante una instalación en la que existe un tanque (1) que recibe el agua ácida y un reactivo alcalino (3), seguida de una balsa decantadora (4) en la que se precipitan en el fondo lodos ricos en metales generados (10), y a continuación de dicha balsa (4) un segundo tanque (5) que recibe el agua mezclada con la adición de un reactivo alcalino (6), para que el agua ácida mezclada con ese reactivo alcalino alcance una segunda balsa decantadora (7), donde se produce la precipitación de lodos ricos en metales (10'), pudiendo ser recuperados los lodos ricos en metales a través de los sistemas de extracción (9, 9') previstas en las balsas decantadoras (4, 7).

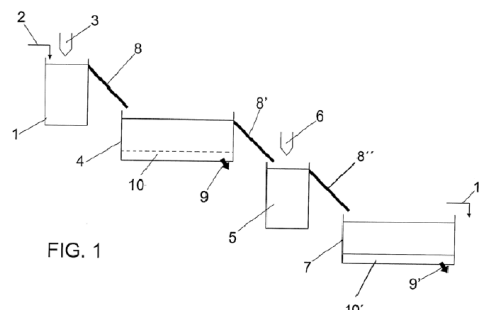


FIG. 1

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de obtención de un recurso renovable de metales a partir de aguas ácidas de mina, e instalación correspondiente.

5

### OBJETO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de un recurso renovable de metales, en particular tierras raras e itrio, a partir de aguas ácidas de mina.

10

Es igualmente objeto de la invención la instalación para la puesta en práctica del procedimiento en cuestión.

A diferencia de la minería convencional (minería extractiva), la cual extrae recursos no renovables, el objeto de la presente invención puede considerarse renovable a medio y largo plazo debido a que está garantizada la generación de aguas ácidas por los siguientes motivos: 1) la sociedad necesita recursos metálicos para mantener y mejorar su nivel de desarrollo, 2) para la obtención de estos recursos es inevitable la actividad minera la cual genera aguas ácidas de mina, y 3) la generación de estas aguas ácidas estará activa durante el periodo de actividad de la mina y durante cientos a miles de años una vez esta actividad cese.

15

20

### ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La serie de lantánidos es el grupo de elementos químicos que siguen al lantano en el grupo IIIB de la tabla periódica. Su distinción atómica es que ocupan el subnivel electrónico 4f. En un principio, sólo estos elementos con números atómicos 58 a 71 son lantánidos. No obstante, muchos químicos incluyen al lantano (La 57) en la serie, ya que tiene propiedades similares a los lantánidos, si bien no completa el subnivel 4f. A los efectos de la presente invención se considerara que los 15 elementos del grupo de la serie lantánidos son: lantano, cerio, praseodimio, neodimio, prometio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio y lutecio.

25

30

Los elementos lantánidos son designados también comúnmente como "Tierras Raras" debido a su presencia en las mezclas de óxidos. No son elementos raros (a excepción del prometio, que sólo tiene isótopos radiactivos) y su abundancia absoluta en la litósfera es relativamente alta.

35

Las Tierras Raras se encuentran en altas concentraciones en varios minerales económicamente importantes tales como: Bastaesnita  $(\text{Ce, La})(\text{CO}_3)\text{F}$ ; Monacita  $(\text{Ce, La, Nd, Th})\text{PO}_4$ ; Cerita  $((\text{Ca, Mg})_2(\text{Ce})_8(\text{SiO}_4)_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ ; Xenotima  $\text{YPO}_4$ ; Gadolinita  $(\text{Ce, La, Nd, Y})_2\text{FeBe}_2[\text{O}][\text{SiO}_4]_2$ . Las tierras raras también se encuentran como elementos traza en minerales comunes formadores de rocas, en los cuales reemplazan a los iones mayores. Las Tierras Raras pueden encontrarse en inclusiones de apatito, zircón, alanita, y otros minerales accesorios. Las Tierras Raras no son muy solubles y tampoco son móviles en soluciones acuosas (p.ej. durante eventos metamórficos).

40

Por otro lado el itrio (Y 39) se asemeja mucho a los elementos de Tierras Raras. El isótopo estable  $^{89}\text{Y}$  constituye el 100% del elemento natural, que casi siempre se encuentra asociado a las Tierras Raras y con frecuencia se clasifica como una de ellas. Químicamente se asemeja a los lantánidos.

45

La obtención primaria de recursos metálicos en general y de tierras raras e itrio en particular, se produce exclusivamente a partir de procesos mineros extractivos. Pues bien, la necesidad de estos recursos metálicos por parte de la actual sociedad tecnológica, se ve incrementada

50

con el tiempo, y en particular la demanda de tierras raras e itrio presenta un crecimiento extraordinario en las últimas dos décadas, esperándose que la demanda siga creciendo en el tiempo.

5 Debido a ese incremento en la necesidad de recursos metálicos en general y de tierras raras en particular, se produce un auge en la exploración y explotación minera, lo cual implica inevitablemente la apertura de nuevas minas para satisfacer dichas necesidades, de manera que esta situación conlleva un deterioro del medio ambiente.

10 Un ejemplo claro de este deterioro es la generación de aguas ácidas de mina durante y tras el cese de la actividad minera.

Como es sabido, las aguas ácidas de mina son soluciones que se caracterizan por presentar un bajo pH, así como una elevada acidez y una muy elevada concentración de metales y metaloides en solución.

15 Cuando dichas aguas ricas en metales interaccionan con los sistemas pluviales naturales, provocan su deterioro químico y ecológico. Además, este tipo de aguas transportan importantes cantidades de flujo global de metales hacia los océanos. Por ejemplo se ha estimado que aproximadamente el 37% del flujo global de Zn hacia los océanos procede de los ríos contaminados por aguas ácidas de mina en España (ríos Tinto y Odiel). (Nieto et al., 2007, Environment International, 33 (4), 445-455).

25 Es conocida en el estado de la técnica desde hace tiempo la recuperación de especies metálicas a partir de una solución acuosa ácida que las contiene, por medio de extracciones líquido-líquido, recurriendo en general a agentes de extracción catiónicos, más frecuentemente disueltos en un diluyente orgánico inerte.

30 Haciendo esto, las especies metálicas se extraen más o menos selectivamente de la fase acuosa en la fase orgánica según el agente de extracción elegido, la fase acuosa de partida y las condiciones de trabajo, después de lo cual la fase orgánica enriquecida en especies metálicas, se trata según procedimientos físico-químicos (precipitación, regeneración acuosa o segundo ciclo de extracción, etc.) para recuperar de ella los metales valiosos.

35 La condición necesaria e industrialmente indispensable para un procedimiento de recuperación de estos metales por un procedimiento de extracción líquido-líquido, teniendo en cuenta las concentraciones débiles de estas especies en las soluciones acuosas de ataque de los minerales y en consecuencia de los volúmenes importantes puestos en juego para una producción industrial, es poderlos recuperar simultáneamente por medio de una etapa única de extracción con un índice de agotamiento elevado de la fase acuosa en las diferentes especies. Es decir que conviene disponer de un agente de extracción potente y no selectivo de las especies.

45 La patente EP 2537813 divulga un procedimiento para el tratamiento de aguas de mina que comprende la adición, por lo menos en una etapa, de un reactivo alcalino libre de dureza al agua a tratar para precipitar metales en forma de hidróxidos, una precipitación de los hidróxidos de metal formados, la adición de un reactivo de precipitación formador de dureza, después de separar los hidróxidos de metal precipitados y finalmente añadir un reactivo de cal formador de curado al agua de mina para precipitar sulfato como yeso.

50 Por su parte, la patente española ES 495.176 divulga un procedimiento para la recuperación global del itrio y Tierras Raras contenidas en una fase acuosa ácida, consiste en poner en

contacto la solución acuosa- ácida con una fase orgánica homogénea que comprende un ácido di-(alcoholifenil)-fosfórico y un disolvente orgánico inerte elegido entre hidrocarburos alifáticos o aromáticos, utilizados solos o en mezcla, por lo cual, como resultado, después de la separación de las fases, se recoge una fase acuosa sustancialmente agotada y una fase orgánica cargada de itrio y tierras raras.

Industrialmente las tierras raras pueden ser extraídas por medio de disolventes o a partir de métodos de intercambio iónico. Para la separación y purificación de las tierras raras suele ser más frecuente el empleo de técnicas de extracción a partir de disolventes (extracción líquido-líquido) porque facilitan el procesamiento de mayores volúmenes en etapas consecutivas. En las técnicas de extracción con disolventes empleadas industrialmente, se pone en contacto una fase acuosa, en forma de una disolución acuosa que contiene elementos metálicos, con un fase orgánica que contiene un agente extractor para un elemento metálico específico y un disolvente orgánico para diluir el agente extractor, para extraer de ese modo el elemento metálico específico con el agente extractor. De esta manera, se separa el elemento metálico específico. En la técnica se usa una variedad de agentes extractores, por ejemplo fosfato de tributilo (TBP), ácido carboxílico (Ácido versático 10), ésteres de ácido fosfórico, ácido fosfónico y ácido fosfínico. Todos estos procesos industriales son complejos y costosos.

Podemos concluir por tanto que existe un importante problema a nivel mundial motivado por la escasez de itrio y Tierras Raras, problema que se acrecienta ante una demanda que no deja de crecer, siendo esperable que en un futuro no muy lejano la demanda supere con creces a la producción. Los sistemas tradicionales basados en la extracción minera (en los pocos países productores) y ulterior tratamiento industrial por las técnicas precitadas, son procesos costosos y complejos. Esta situación ha dado pie a la búsqueda de soluciones basadas en el reciclaje de estos metales principalmente a partir de residuos urbanos o industriales.

La presente invención se enmarca precisamente en este ámbito de la búsqueda de alternativas rentables en la recuperación de itrio y Tierras Raras, permitiendo obtener un recurso renovable en estado sólido de metales, y en particular tierras raras e itrio, a partir de aguas ácidas de mina. El objetivo último es revalorizar los metales en estado disuelto que se encuentran presentes en las aguas ácidas de mina.

## DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

El procedimiento de la invención permite obtener un recurso renovable en estado sólido de metales, y en particular tierras raras e itrio, a partir de aguas ácidas de mina.

Más concretamente, el procedimiento de la invención comprende las siguientes fases operativas:

- Neutralización de la solución ácida rica en metales hasta un valor de pH de 4, mediante la adición de una cantidad precisa de reactivo alcalino (NaOH, CaOH, etc) que permita alcanzar el comentado pH de 4.
- Precipitación masiva bajo las nuevas condiciones hidroquímicas de hierro, arsénico, cromo, molibdeno y vanadio.
- Neutralización de la solución anterior hasta un valor de pH de 5,5 mediante la adición de una cantidad precisa de reactivo alcalino para alcanzar dicho pH de 5,5.
- Precipitación masiva bajo las nuevas condiciones hidroquímicas de aluminio, cobre, tierras raras e itrio.

La primera etapa de neutralización de la solución ácida rica en metales tiene lugar en un primer tanque de mezcla mediante la adición de un reactivo alcalino en cantidad dependiente del

caudal y de la acidez del agua ácida, de manera que debe dosificarse en la cantidad precisa para elevar el pH de la solución a un valor próximo a 4.

La etapa de precipitación masiva de hierro, arsénico, cromo, molibdeno y vanadio, tiene lugar en una balsa decantadora con un tiempo de residencia hidráulico del agua en la balsa decantadora comprendido entre 20 y 28 horas.

La segunda etapa de neutralización de la solución ácida rica en metales tiene lugar en un segundo tanque de mezcla, mediante la adición de un reactivo alcalino en cantidad dependiente del caudal y de la acidez del agua efluente de la balsa decantadora, de manera que debe dosificarse en la cantidad precisa para elevar el pH de la solución a un valor próximo a 5,5.

La etapa de precipitación masiva de aluminio, cobre, tierras raras e itrio, tiene lugar en una segunda balsa decantadora con un tiempo de residencia hidráulico del agua en la balsa decantadora comprendido entre 20 y 28 horas.

En una realización preferente de la invención, se añade un coadyuvante inorgánico u orgánico en el primer tanque de mezcla y/o en el segundo tanque de mezcla. Un ejemplo de coadyuvante es un polielectrolito catiónico.

En otro modo de realización preferente de la invención, el reactivo alcalino a añadir en las etapas de neutralización, se selecciona preferentemente entre aquellos reactivos alcalinos más solubles bajo las condiciones ácidas, más preferentemente entre  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$  y  $\text{MgO}$  en una proporción comprendida entre 0,4 y 1 ton de álcali por ton de acidez.

Para la puesta en práctica del procedimiento mencionado, la invención contempla la utilización de una instalación que comprende:

- un tanque de mezcla (1)
- una balsa decantadora (4)
- un tanque de mezcla (5)
- una balsa decantadora (7)
- un conjunto de tuberías (8, 8', 8'') que comunican cada una de las partes de la instalación.

En sucesivos modos de realización preferente de la instalación objeto de la invención:

- los tanques de mezcla (1) y (5) incluyen medios para la mezcla y homogeneización de los reactivos alcalinos con las aguas a tratar.
- el reactivo alcalino que se mezcla con el agua ácida en el tanque (1) y el reactivo alcalino que se mezcla con el efluente de la balsa decantadora (4) en el tanque de mezcla (5), se aplican mediante correspondientes dosificadores.
- el fondo de las balsas decantadoras (4) y (7) presenta inclinaciones pronunciadas para lograr que los lodos decantados se concentren en una o varias pocetas o canales.
- la extracción de los lodos precipitados en el fondo de las balsas decantadoras (4) y (7) se realiza mediante un sistema de apertura/cierre de válvula o mediante un sistema de aspiración.
- el trasiego del agua, en su caso mezclada con el reactivo alcalino, se realiza mediante correspondientes tuberías (8, 8', 8'').

## DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Para complementar la descripción que seguidamente se va a realizar y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características del invento, se acompaña la presente memoria descriptiva, formando parte integrante de la misma, un único dibujo en donde con carácter ilustrativo y no limitativo, se muestra la representación esquemática correspondiente a la instalación en base a la cual se lleva a cabo el procedimiento objeto de la invención.

**REALIZACIÓN PREFERENTE DE LA INVENCION**

Como se puede ver en la figura referida, la instalación de la invención comprende un primer tanque de mezcla (1) receptor del agua ácida de mina rica en metales (2) y de un reactivo alcalino (3). El reactivo alcalino puede ser cualquiera de los productos químicos habitualmente empleados en procesos de neutralización. El reactivo debe ser lo suficientemente soluble y reactivo para que la adición de la cantidad concreta eleve el pH hasta el valor deseado. Son válidos todos aquellos reactivos que generen la alcalinidad suficiente para elevar el pH hasta el valores neutros. Son preferibles aquellos reactivos alcalinos más solubles bajo las condiciones ácidas de estas soluciones ricas en metales, cuanto más soluble sea el reactivo más rápida será la subida del pH. Bajo estas premisas, pueden considerarse como adecuados, entre otros, los siguientes reactivos: NaOH, CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MgO, etc.

La dosificación del reactivo alcalino se realizará mediante los medios técnicos habituales conocidos en el estado de la técnica actual, según el producto concreto a dosificar y el estado sólido o líquido del mismo. La cantidad de reactivo alcalino (3) que a añadir dependerá del caudal y de la acidez del agua ácida (2), de manera que deberá dosificarse en la cantidad precisa para lograr elevar el pH de la solución a un valor próximo a 4.

Mediante la adición de este reactivo alcalino, se generan unas nuevas condiciones hidroquímicas bajo las cuales, los metales dejan de ser solubles y precipitan, independientemente del reactivo empleado para modificar el pH. En función del reactivo empleado se formarán unas especies minerales u otras, existiendo lógicamente para cada posible combinación de elemento – reactivo un producto de solubilidad diferente, fácilmente obtenible por un experto en la materia. La idea es aprovechar el hecho de que la solubilidad de muchos metales con un pH creciente disminuye, siendo este valor del pH diferente según los metales. Así el valor de pH de 4 fijado en esta etapa, es el que permite garantizar la precipitación de los metales deseados que se detallan más adelante.

En la tabla siguiente se facilitan unas cifras indicativas aproximadas, relativas a la cantidad de reactivo alcalino (3) que hay que añadir en los procesos de neutralización de aguas ácidas de mina:

| Reactivo Alcalino               | Necesidad de Álcali (ton/ton de acidez) | Eficacia de neutralización (% de álcali añadido efectivo) |
|---------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| CaCO <sub>3</sub>               | 1.00                                    | 30 - 50                                                   |
| Ca(OH) <sub>2</sub>             | 0.74                                    | 90                                                        |
| CaO                             | 0.56                                    | 90                                                        |
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 1.06                                    | 60 - 80                                                   |
| NaOH                            | 0.80                                    | 100                                                       |
| MgO                             | 0.4                                     | 90                                                        |

En la segunda columna se indica la necesidad relativa de álcali tomando como referencia el CaCO<sub>3</sub> e indica la cantidad de álcali preciso por unidad de acidez (expresada como CaCO<sub>3</sub>).

En la tercera columna se refleja la eficacia de la neutralización, que estima el rendimiento del reactivo químico para neutralizar un agua ácida de mina. Así por ejemplo, si 100 toneladas de

ácido es la cantidad a ser neutralizada, entonces puede estimarse que son necesarias 82 toneladas de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  para neutralizar la acidez del agua  $(100(0.74)/0.90)$ .

- 5 Aunque no es necesario para el correcto funcionamiento del proceso, se ha previsto la posibilidad de añadir además del reactivo alcalino (3) algún tipo de coadyuvante inorgánico u orgánico (por ejemplo un polielectrolito catiónico) tal y como se realiza en los procesos convencionales de coagulación-floculación. Mediante la adición de este coadyuvante, es posible acelerar el proceso.
- 10 El punto de dosificación podrá ser sobre el propio tanque o bien con anterioridad al mismo. Es recomendable dotar a este tanque de los medios necesarios para lograr una buena mezcla y homogeneización del reactivo con las aguas ácidas de mina ricas en metales (2). A estos efectos pueden emplearse cualquiera de los medios conocidos en el estado de la técnica actual. El volumen del tanque vendrá determinado por el volumen de caudal a tratar. La
- 15 disolución del reactivo alcalino (3) en estas aguas ácidas de mina es muy rápida, no siendo por ello el tiempo de contacto un parámetro relevante a tener en cuenta en el dimensionamiento de estos tanques.
- 20 A través de la tubería (8) esa mezcla de agua ácida y reactivo alcalino procedentes del tanque (1), alcanzan la balsa decantadora (4).
- 25 En la balsa decantadora (4) tiene lugar la segunda etapa del proceso, es decir, la precipitación masiva de hierro, arsénico, cromo, molibdeno y vanadio bajo las nuevas condiciones hidroquímicas generadas como consecuencia de la adición del reactivo en la etapa anterior.
- Para ello, el efluente de agua contaminada por metales, se almacena en esta balsa decantadora (4) durante un periodo de tiempo que oscila entre las 20 y 28 horas. Los metales [M] pueden formar diferentes tipos de compuestos insolubles con aniones, tales como:
- 30 Hidróxidos:  $\text{Mx}^+ + \text{x OH}^- \rightarrow \text{M}(\text{OH})_{\text{x}}$   
Carbonatos:  $2\text{Mx}^+ + \text{x CO}_3^{2-} \rightarrow \text{M}_2(\text{CO}_3)_{\text{x}}$   
Sulfuros:  $2\text{Mx}^+ + \text{x S}^{2-} \rightarrow \text{M}_2(\text{S})_{\text{x}}$
- 35 El tiempo de residencia hidráulico del agua en la balsa decantadora (4) oscilará entre las 20 y 28 horas, para así proporcionar el tiempo suficiente para que se produzca la precipitación de un lodo (10) rico en hierro, arsénico, cromo, molibdeno y vanadio.
- 40 Los lodos (10) precipitados son retirados periódicamente a través de un sistema de extracción (9) previsto en el fondo de la balsa decantadora (4). Este sistema puede consistir en una válvula en cuyo caso, la purga se realizará simplemente por cierre/apertura y presión hidrostática. Para ello se ha previsto que el fondo de la balsa tenga inclinaciones muy pronunciadas para lograr que los lodos (10) decantados se concentren en una o varias pocetas o canales desde donde aspire la válvula. (no mostrado en la figura)
- 45 De manera alternativa, se prevé la extracción de estos lodos (10) decantados por medio de sistemas de aspiración. En este caso, el fondo de la balsa decantadora (4) se adaptará al sistema de aspiración empleado, para garantizar la ausencia de “zonas muertas” donde la aspiración no sea eficaz.
- 50 A través de la tubería (8') las aguas efluentes de balsa decantadora (4), alcanzan un segundo tanque de mezcla (5).

En el tanque de mezcla (5) tiene lugar la tercera etapa del proceso, es decir la neutralización de la solución anterior hasta un valor de pH de 5,5 mediante la adición de una cantidad precisa de reactivo alcalino (6).

- 5 Todas las consideraciones expuestas anteriormente en cuanto a los diferentes tipos de reactivos alcalinos a emplear, y las técnicas de dosificación a emplear, son aplicables a esta etapa de proceso.

- 10 La diferencia con respecto a la primera etapa del proceso radica en que el pH alcanzado es diferente (5,5 en esta segunda etapa) y por lo tanto los metales que dejan de ser solubles son diferentes. Se logra así una recuperación selectiva de Tierras Raras y determinados metales mediante la regulación del pH.

- 15 A continuación, el agua alcanza una segunda balsa decantadora (7) en donde tiene lugar la cuarta etapa del proceso, es decir, la precipitación masiva bajo las nuevas condiciones hidroquímicas de aluminio, cobre, tierras raras e itrio.

- 20 El tiempo de residencia hidráulico del agua en la balsa decantadora (7) oscilará entre 20 y 28 horas.

- 25 Los lodos precipitados (10') son retirados periódicamente a través de un sistema de extracción (9') previsto en el fondo de la balsa decantadora (7), que puede consistir en una simple válvula o alternativamente en un sistema de aspiración. Las consideraciones expuestas más arriba en relación con la primera balsa decantadora (4) son válidas también para esta segunda balsa decantadora (7).

- 30 Como consecuencia del proceso descrito, el efluente de salida (11) de la instalación, es decir el agua de salida de la segunda balsa decantadora (7), presentará unas condiciones de pH en torno a 5-6. Es decir, se tratará de un agua tratada con una menor acidez que el agua original (2) que se introdujo en el tanque (1), y una muy menor concentración de metales en solución, por lo que este efluente de salida (11) del agua puede ser vertido a un cauce natural, minimizándose el impacto ambiental.

## REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de obtención de un recurso renovable de metales a partir de aguas ácidas de mina, particularmente para conseguir tierras raras e itrio, caracterizado porque comprende las siguientes fases operativas:

- 5       - neutralización de la solución ácida rica en metales hasta un valor de pH de 4, mediante adición de una cantidad precisa de reactivo alcalino para alcanzar dicho pH de 4;
- precipitación masiva bajo las nuevas condiciones hidroquímicas de hierro, arsénico, cromo, molibdeno y vanadio;
- 10      - neutralización de la solución anterior hasta un valor de pH de 5,5, mediante adición de una cantidad precisa de reactivo alcalino, para alcanzar dicho pH de 5,5, y
- precipitación masiva bajo las nuevas condiciones hidroquímicas de aluminio, cobre, tierras raras e itrio.
- 15   2.- Procedimiento de obtención de un recurso renovable de metales a partir de aguas ácidas de mina, según reivindicación 1, caracterizado porque
  - la primera etapa de neutralización de la solución ácida rica en metales tiene lugar en un tanque de mezcla (1) mediante la adición de un reactivo alcalino (3) en cantidad dependiente del caudal y de la acidez del agua ácida (2), de manera que debe dosificarse en la cantidad precisa para elevar el pH de la solución a un valor próximo a 4.
  - 20       - la etapa de precipitación masiva de hierro, arsénico, cromo, molibdeno y vanadio, tiene lugar en una balsa decantadora (4) con un tiempo de residencia hidráulico del agua en la balsa decantadora (4) comprendido entre 20 y 28 horas.
  - 25       - la segunda etapa de neutralización de la solución ácida rica en metales tiene lugar en un tanque de mezcla (5), mediante la adición de un reactivo alcalino (6) en cantidad dependiente del caudal y de la acidez del agua efluente de la balsa decantadora (4), de manera que debe dosificarse en la cantidad precisa para elevar el pH de la solución a un valor próximo a 5,5.
  - 30       - la etapa de precipitación masiva de aluminio, cobre, tierras raras e itrio, tiene lugar en una balsa decantadora (7) con un tiempo de residencia hidráulico del agua en la balsa decantadora (7) comprendido entre 20 y 28 horas.

35   3.- Procedimiento de obtención de un recurso renovable de metales a partir de aguas ácidas de mina, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque se añade un coadyuvante inorgánico u orgánico en el tanque de mezcla (1) y/o en el tanque de mezcla (5).

40   4.- Procedimiento de obtención de un recurso renovable de metales a partir de aguas ácidas de mina según la reivindicación 3, caracterizado porque el coadyuvante es un polielectrolito catiónico.

45   5.- Procedimiento de obtención de un recurso renovable de metales a partir de aguas ácidas de mina según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque el reactivo alcalino (3) a añadir en las etapas de neutralización, se selecciona preferentemente entre aquellos reactivos alcalinos más solubles bajo las condiciones ácidas.

50   6.- Procedimiento de obtención de un recurso renovable de metales a partir de aguas ácidas de mina según la reivindicación 5, caracterizado porque el reactivo alcalino (3) se selecciona entre  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$  y  $\text{MgO}$  en una proporción comprendida entre 0,4 y 1 ton de álcali por ton de acidez.

- 7.- Instalación para la obtención de un recurso renovable de metales a partir de aguas ácidas de mina, particularmente para conseguir tierras raras e itrio, caracterizada porque comprende:
- un tanque de mezcla (1)
  - una balsa decantadora (4)
- 5    - un tanque de mezcla (5)
- una balsa decantadora (7)
  - un conjunto de tuberías (8, 8', 8'') que comunican cada una de las partes de la instalación.
- 10   8.- Instalación para la obtención de un recurso renovable de metales a partir de aguas ácidas de mina, según reivindicación 7, caracterizada porque los tanques de mezcla (1) y (5) incluyen medios para la mezcla y homogeneización de los reactivos alcalinos (3) y (6) con las aguas a tratar.
- 15   9.- Instalación para la obtención de un recurso renovable de metales a partir de aguas ácidas de mina, según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 8, caracterizada porque el reactivo alcalino (3) que se mezcla con el agua ácida (2) en el tanque (1) y el reactivo alcalino (6) que se mezcla con el efluente de la balsa decantadora (4) en el tanque de mezcla (5), se aplican mediante correspondientes dosificadores.
- 20   10.- Instalación para la obtención de un recurso renovable de metales a partir de aguas ácidas de mina, según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, caracterizada porque el fondo de las balsas decantadoras (4) y (7) presenta inclinaciones pronunciadas para lograr que los lodos decantados se concentren en una o varias pocetas o canales.
- 25   11.- Instalación para la obtención de un recurso renovable de metales a partir de aguas ácidas de mina, según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, caracterizada porque la extracción de los lodos (10) precipitados en el fondo de las balsas decantadoras (4) y (7) se realiza mediante un sistema de apertura/cierre de válvula o mediante un sistema de aspiración.
- 30   12.- Instalación para la obtención de un recurso renovable de metales a partir de aguas ácidas de mina, según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, caracterizada porque el trasiego del agua, en su caso mezclada con el reactivo alcalino, se realiza mediante correspondientes tuberías (8, 8', 8'').

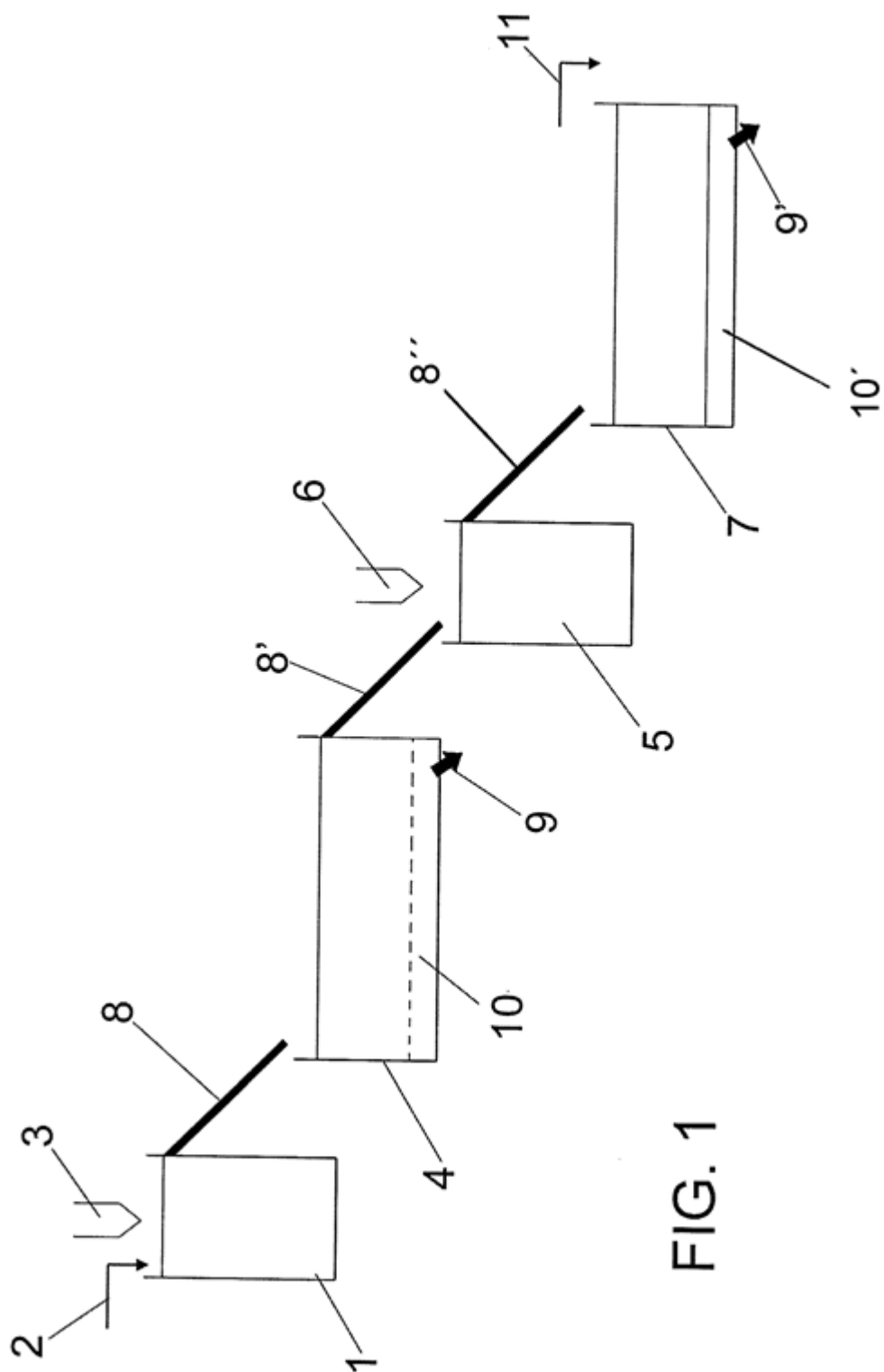


FIG. 1