

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(10) Número de Publicación Internacional
WO 2015/155386 A1

(43) Fecha de publicación internacional
15 de octubre de 2015 (15.10.2015) **WIPO | PCT**

(51) Clasificación Internacional de Patentes:

C22B 3/44 (2006.01) C22B 59/00 (2006.01)
C02F 1/66 (2006.01) C02F 103/10 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:

PCT/ES2015/000045

(22) Fecha de presentación internacional:

31 de marzo de 2015 (31.03.2015)

(25) Idioma de presentación:

español

(26) Idioma de publicación:

español

(30) Datos relativos a la prioridad:

P 201430510 7 de abril de 2014 (07.04.2014) ES

(71) Solicitantes: **UNIVERSIDAD DE HUELVA** [ES/ES]; Calle Dr. Cantero Cuadrado, 6, 21071 Huelva (ES). **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS (CSIC)** [ES/ES]; Calle Serrano, 117, 28006 Madrid (ES).

(72) Inventores: **Nieto Liñán, José Miguel**; Calle Dr. Cantero Cuadrado 6, 21071 Huelva (ES). **Maclas Suárez,**

Francisco; Calle Dr. Cantero Cuadrado 6, 21071 Huelva (ES). **Pérez López, Rafael**; Calle Dr. Cantero Cuadrado 6, 21071 Huelva (ES). **Carallo Monge, Manuel A.**; Calle Dr. Cantero Cuadrado 6, 21071 Huelva (ES). **Ayora Ibáñez, Carlos Tomás**; Calle Serrano 117, 28006 Madrid (ES).

(74) Mandatarios: **LEHMANN NOVO, Isabel** et al.; Lehmann & Fernández, S.L., Calle Alvarez de Baena, 4, 28006 Madrid (ES).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A RENEWABLE SOURCE OF METALS FROM ACID MINE WATER, AND CORRESPONDING INSTALLATION

(54) Título : PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE UN RECURSO RENOVABLE DE METALES A PARTIR DE AGUAS ÁCIDAS DE MINA, E INSTALACIÓN CORRESPONDIENTE

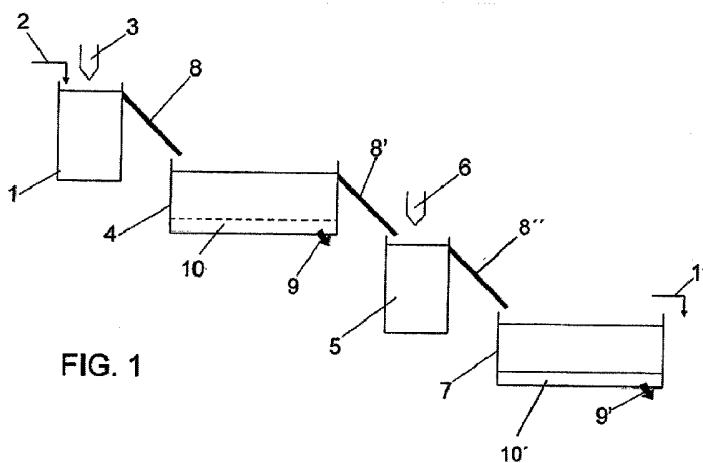


FIG. 1

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a renewable source of metals, in particular rare earths and yttrium, from acid mine water, based on: neutralising the metal-rich acid solution to a pH value of 4, by adding an adequate quantity of alkaline reactant; carrying out massive precipitation, under the new hydro-chemical conditions, of iron, arsenic, chromium, molybdenum and vanadium; neutralising the preceding solution to a pH value of 5.5; and finally carrying out massive precipitation, under the new hydro-chemical conditions, of aluminium, copper, rare earths and yttrium. This method is carried out using an installation including: a tank (1) that receives the acid water and an alkaline reactant (3), followed by a decanting basin (4), on the base of which sludge (10) rich in generated metals is precipitated, in turn followed by a second tank (5) that receives the water that is mixed with the addition of an alkaline reactant (6), such that the acid water mixed with the alkaline reactant reaches a second decanting basin (7) where metal-rich sludge (10') is precipitated, said metal-rich sludge being recoverable by means of the extraction systems (9, 9') provided in the decanting basins (4, 7).

(57) Resumen:

[Continúa en la página siguiente]



WO 2015/155386 A1



(84) **Estados designados** (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible*):

ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,

CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Declaraciones según la Regla 4.17:

— *sobre la calidad de inventor (Regla 4.17(iv))*

Publicada:

— *con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))*

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).

DESCRIPCIÓN

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

OBJETO DE LA INVENCION

10 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.

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

15 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
20 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.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

25

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
30 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.

Los elementos lantánidos son designados también comúnmente como "Tierras Raras"
35 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.

Las Tierras Raras se encuentran en altas concentraciones en varios minerales económicamente importantes tales como: Bastaesnita (Ce, La)(CO₃)F; Monacita (Ce, La, Nd, Th)PO₄; Cerita ((Ca,Mg)₂(Ce)₈(SiO₄)₇.3H₂O); Xenotima YPO₄; Gadolinita (Ce, La, Nd,Y)₂FeBe₂[O| SiO₄]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).

Por otro lado el itrio (Y 39) se asemeja mucho a los elementos de Tierras Raras. El isótopo estable ⁸⁹Y 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.

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 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.

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.

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.

5 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).

10 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.

15 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
20 metales valiosos.

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
25 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.

30

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.

5 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
10 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
15 (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
20 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.

25 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
30 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 INVENCIÓN

10 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:

- 15
- 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.
- 20
- 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.

25

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.

30 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.

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.

10 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 CaCO_3 , Ca(OH)_2 , CaO , Na_2CO_3 , NaOH y MgO en una proporción comprendida entre 0,4 y 1 ton de álcali por ton de acidez.

15

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)
- 20 - 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.

25 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
- 30 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").

5 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)₂, CaCO₃, Na₂CO₃, 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:

15

Reactivo Alcalino	Necesidad de Alcali (ton/ton de acidez)	Eficacia de neutralización (% de álcali añadido efectivo)
CaCO ₃	1.00	30 - 50
Ca(OH) ₂	0.74	90
CaO	0.56	90
Na ₂ CO ₃	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 CaCO₃ e indica la cantidad de álcali preciso por unidad de acidez (expresada como CaCO₃).

20

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 Ca(OH)₂ para neutralizar la acidez del agua (100(0.74)/0.90).

25

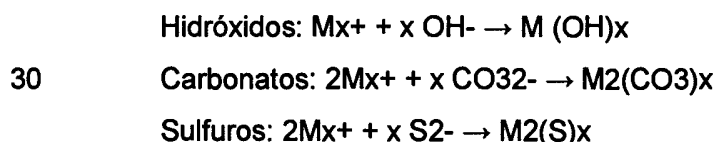
Aunque no es necesario para el correcto funcionamiento del proceso, se ha previsto la posibilidad de añadir además del reactivo alcalino (3) algún tipo de coadyuvante inorgánico u orgánico (por ejemplo un polielectrolito catiónico) tal y como se realiza en los procesos convencionales de coagulación-floculación. Mediante la adición de este coadyuvante, es posible acelerar el proceso.

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 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.

A través de la tubería (8) esa mezcla de agua ácida y reactivo alcalino procedentes del tanque (1), alcanzan la balsa decantadora (4).

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:



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.

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)

10

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.

15

A través de la tubería (8') las aguas efluentes de balsa decantadora (4), alcanzan un segundo tanque de mezcla (5).

20

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).

25

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.

30

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.

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.

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

- 5 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).

10

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.

15

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
5 comprende las siguientes fases operativas:

- 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;
- 10 - 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 adición de una cantidad precisa de reactivo alcalino, para alcanzar dicho pH de 5,5, y
- 15 - precipitación masiva bajo las nuevas condiciones hidroquímicas de aluminio, cobre, tierras raras e itrio.

2.- Procedimiento de obtención de un recurso renovable de metales a partir de aguas ácidas de mina, según reivindicación 1, caracterizado porque

- 20 - 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.
- 25 - 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.
- 30 - 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.
- 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.

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).

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.

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.

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 CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO , Na_2CO_3 , NaOH y 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)
- 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.

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.

- 5 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.
- 10 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.
- 15 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.
- 20 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").

25

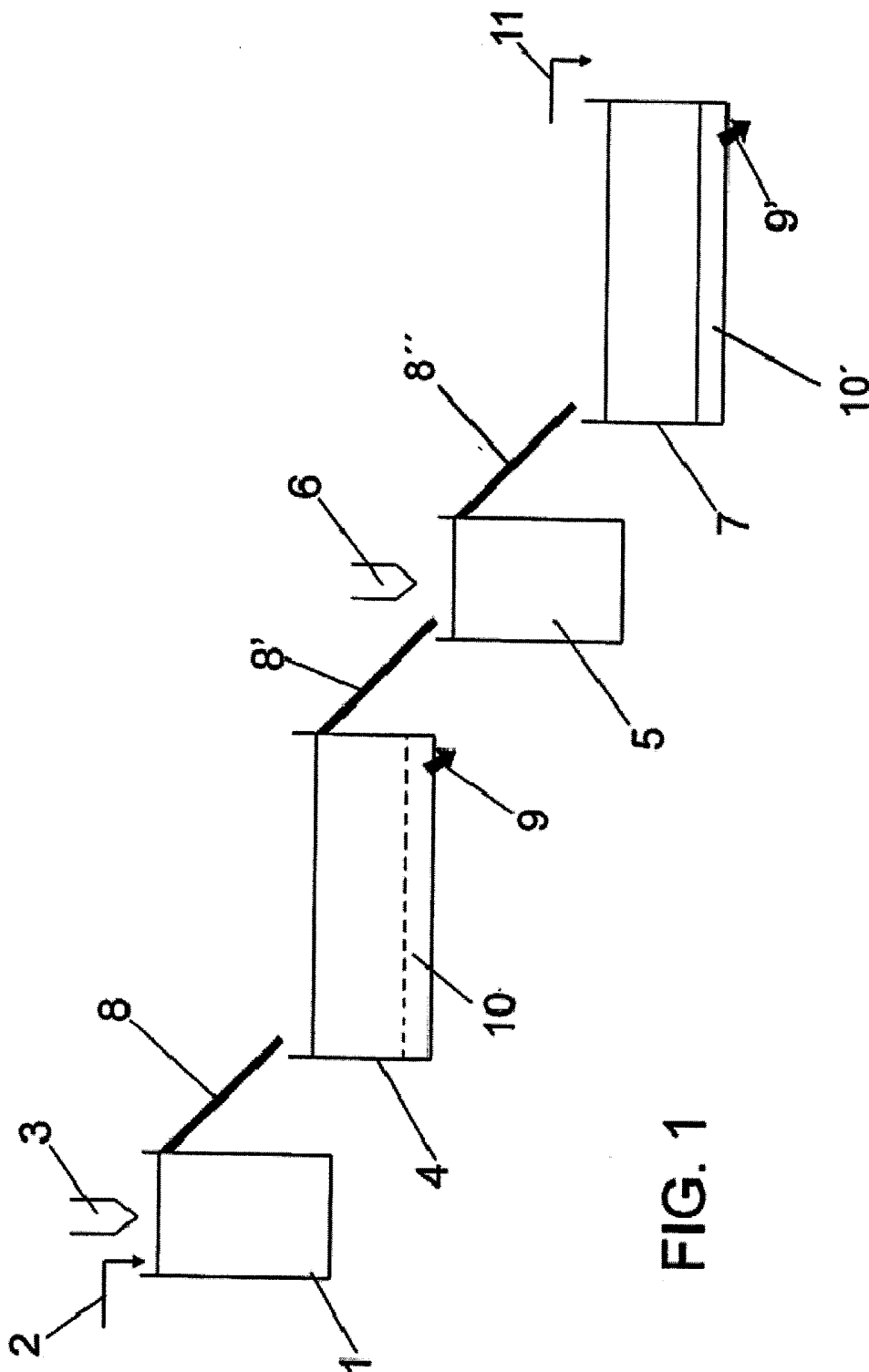


FIG. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2015/000045

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22B, C02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2012149642 A1 (ORBITE ALUMINAE INC ET AL.) 08/11/2012, paragraph [00214]; paragraph [00217].	1-12
Y	16/01/2004, VERPLANCK,P.L. et al. Rare earth element partitioning between hydrous ferricoxides and acid mine water during iron oxidation. Applied Geochemistry 19 (August 2004), pages 1339–1354.	1-12
A	JP 2004202488 A (NIPPON STEEL CORP) 22/07/2004, abstract; figure 5.	1-12
A	WO 2012137495 A1 (MITSUBISHI MATERIALS TECHNO CO ET AL.) 11/10/2012, abstract.	1-12

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search
13/07/2015

Date of mailing of the international search report
(14/07/2015)

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer
J. Peces Aguado

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Telephone No. 91 3496870

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2015/000045

C (continuation).		DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT
Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	12/08/2012, Macías, F. et al. Natural pretreatment and passive remediation of highly polluted acid mine drainage. <i>Journal of Environmental Management</i> . Aug. 15 2012. Vol. 104, pp. 93-100	1-12
A	17/09/2009, Caraballo, M.A. et al. Field multi-step limestone and MgO passive system to treat acid mine drainage with high metal concentrations. <i>Applied Geochemistry</i> . Sep. 2009. Vol. 24(12), pp. 2301-2311.	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2015/000045

Information on patent family members

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO2012149642 A1	08.11.2012	JP2015516507 A RU2013153535 A RU2013146790 A CN104603303 A US2015104361 A1 US2014373683 A1 US2014369904 A1 CA2868363 A1 JP2014526431 A CN104039706 A JP2014513212 A CN103857810 A JP2014508863 A CA2848751 A1 CN103534367 A CA2834151 A1 CA2829049 A1 CA2829049 C AU2013203668 A1 WO2013138900 A1 EP2828415 A1 AU2012308068 A1 AU2012308068B B2 AU2012250460 A1 AU2012231686 A1 AU2012231686 A8 EP2755918 A1 EP2755918 A4 WO2013037054 A1 EP2705169 A1 EP2705169 A4 EP2686458 A1 EP2686458 A4 WO2012126092 A1	11.06.2015 10.06.2015 27.04.2015 06.05.2015 16.04.2015 25.12.2014 18.12.2014 26.09.2013 06.10.2014 10.09.2014 29.05.2014 11.06.2014 10.04.2014 21.03.2013 22.01.2014 08.11.2012 27.09.2012 02.12.2014 03.10.2013 26.09.2013 28.01.2015 09.05.2013 05.02.2015 02.05.2013 18.04.2013 26.09.2013 23.07.2014 01.07.2015 21.03.2013 12.03.2014 15.04.2015 22.01.2014 15.04.2015 27.09.2012
----- JP2004202488 A	----- 22.07.2004	----- JP4235094B B2	----- 04.03.2009
----- WO2012137495 A1	----- 11.10.2012	----- JP2012224943 A	----- 15.11.2012
----- US2014131280 A1	----- 15.05.2014	----- PE06942014 A1 CN103635436 A WO2012175316 A1 EP2537813 A1	----- 08.06.2014 12.03.2014 27.12.2012 26.12.2012
-----	-----	-----	-----

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2015/000045

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22B3/44 (2006.01)
C02F1/66 (2006.01)
C22B59/00 (2006.01)
C02F103/10 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2015/000045

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver Hoja Adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C22B, C02F

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

EPODOC, INVENES

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
Y	WO 2012149642 A1 (ORBITE ALUMINAE INC ET AL.) 08/11/2012, párrafo [00214]; párrafo [00217].	1-12
Y	16/01/2004, VERPLANCK, P.L. et al. Rare earth element partitioning between hydrous ferric oxides and acid mine water during iron oxidation. Applied Geochemistry 19 (Agosto 2004), páginas 1339-1354.	1-12
A	JP 2004202488 A (NIPPON STEEL CORP) 22/07/2004, resumen; figura 5.	1-12
A	WO 2012137495 A1 (MITSUBISHI MATERIALS TECHNO CO ET AL.) 11/10/2012, resumen.	1-12

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

<p>* Categorías especiales de documentos citados:</p> <p>"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.</p> <p>"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.</p> <p>"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).</p> <p>"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.</p> <p>"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.</p>	<p>"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.</p> <p>"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.</p> <p>"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.</p> <p>"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.</p>
--	--

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
13/07/2015

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
14 de julio de 2015 (14/07/2015)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado
J. Peces Aguado
Nº de teléfono 91 3496870

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°

PCT/ES2015/000045

C (Continuación).		DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES
Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
A	12/08/2012, Macías, F. et al. Natural pretreatment and passive remediation of highly polluted acid mine drainage. Journal of Environmental Management. Aug. 15 2012. Vol. 104, pp. 93-100	1-12
A	17/09/2009, Caraballo, M.A. et al. Field multi-step limestone and MgO passive system to treat acid mine drainage with high metal concentrations. Applied Geochemistry. Sep. 2009. Vol. 24(12), pp. 2301-2311.	1-12

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

PCT/ES2015/000045

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
WO2012149642 A1	08.11.2012	JP2015516507 A	11.06.2015
		RU2013153535 A	10.06.2015
		RU2013146790 A	27.04.2015
		CN104603303 A	06.05.2015
		US2015104361 A1	16.04.2015
		US2014373683 A1	25.12.2014
		US2014369904 A1	18.12.2014
		CA2868363 A1	26.09.2013
		JP2014526431 A	06.10.2014
		CN104039706 A	10.09.2014
		JP2014513212 A	29.05.2014
		CN103857810 A	11.06.2014
		JP2014508863 A	10.04.2014
		CA2848751 A1	21.03.2013
		CN103534367 A	22.01.2014
		CA2834151 A1	08.11.2012
		CA2829049 A1	27.09.2012
		CA2829049 C	02.12.2014
		AU2013203668 A1	03.10.2013
		WO2013138900 A1	26.09.2013
		EP2828415 A1	28.01.2015
		AU2012308068 A1	09.05.2013
		AU2012308068B B2	05.02.2015
		AU2012250460 A1	02.05.2013
		AU2012231686 A1	18.04.2013
		AU2012231686 A8	26.09.2013
		EP2755918 A1	23.07.2014
		EP2755918 A4	01.07.2015
		WO2013037054 A1	21.03.2013
		EP2705169 A1	12.03.2014
		EP2705169 A4	15.04.2015
		EP2686458 A1	22.01.2014
		EP2686458 A4	15.04.2015
WO2012126092 A1	27.09.2012		
-----	-----	-----	-----
JP2004202488 A	22.07.2004	JP4235094B B2	04.03.2009
-----	-----	-----	-----
WO2012137495 A1	11.10.2012	JP2012224943 A	15.11.2012
-----	-----	-----	-----
US2014131280 A1	15.05.2014	PE06942014 A1	08.06.2014
		CN103635436 A	12.03.2014
		WO2012175316 A1	27.12.2012
		EP2537813 A1	26.12.2012
-----	-----	-----	-----

CLASIFICACIONES DE INVENCION

C22B3/44 (2006.01)
C02F1/66 (2006.01)
C22B59/00 (2006.01)
C02F103/10 (2006.01)