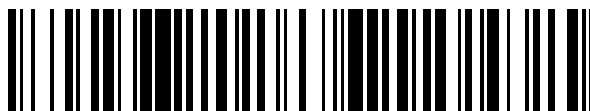


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 540 756**

51 Int. Cl.:

**C22B 1/02** (2006.01)  
**C22B 1/06** (2006.01)  
**C22B 34/24** (2006.01)  
**C22B 59/00** (2006.01)  
**C22B 60/02** (2006.01)  
**C22B 3/06** (2006.01)  
**C22B 3/08** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.01.2012 E 12700383 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.03.2015 EP 2661513**

54 Título: **Disolución y recuperación de al menos un elemento Nb o Ta y de al menos otro elemento u o elementos de tierras raras a partir de minerales y concentrados**

30 Prioridad:

**06.01.2011 FR 1150089**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**13.07.2015**

73 Titular/es:

**AREVA MINES (50.0%)**  
**33 rue La Fayette**  
**75009 Paris, FR y**  
**ERAMET (50.0%)**

72 Inventor/es:

**AGIN, JÉRÔME;**  
**DURUPT, NICOLAS;**  
**GRECO, ANTOINE;**  
**HAMMY, FATIMA;**  
**LAROCHE, GUILLAUME y**  
**THIRY, JACQUES**

74 Agente/Representante:

**GARCÍA-CABRERIZO Y DEL SANTO, Pedro**

**ES 2 540 756 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Disolución y recuperación de al menos un elemento Nb o Ta y de al menos otro elemento u o elementos de tierras raras a partir de minerales y concentrados

5

La presente invención se refiere al tratamiento de minerales y concentrados de minerales con el fin de extraer cuantitativamente, a partir de dichos minerales o concentrados, los elementos típicos: niobio (Nb), tantalio (Ta), uranio (U) y elementos de tierras raras (TR).

10 Un objeto de la presente invención más en particular es:

- un procedimiento para la disolución de al menos un elemento elegido entre niobio y tantalio y de al menos otro elemento elegido entre uranio y elementos de tierras raras presente en un mineral o un concentrado de minerales; y
- un procedimiento para la recuperación de dichos elementos disueltos.

15

El procedimiento de disolución de la invención proporciona la disolución cuantitativa de niobio y/o tantalio y de uranio y/o de al menos un metal de tierras raras (en general están presentes varios elementos de tierras raras y se disuelven según el procedimiento de la invención) sin el uso de ácido fluorhídrico, con el uso de ácido sulfúrico en condiciones específicas. Dicho procedimiento de disolución es ventajoso en particular porque es adecuado en concreto para tratar minerales que no pueden beneficiarse o pueden beneficiarse sólo en cierta medida o con dificultad de un tratamiento físico (por ejemplo minerales de pirocloro finos y/o sometidos a meteorización, en particular los de alto contenido en hierro).

20

El procedimiento de disolución de la invención es adecuado para la disolución de todos los elementos identificados anteriormente, suponiendo, de forma muy evidente, que están presentes en el mineral o el concentrado de minerales tratado. Es posible hablar de la disolución de NTUTR (N de niobio, T de tantalio, U de uranio y TR de metal o metales de tierras raras) o de un procedimiento para el tratamiento de minerales o concentrados de minerales de NTUTR.

25

30 • En estado natural, el niobio y el tantalio están combinados a menudo en minerales complejos, tales como pirocloro, colombita, tantalita, colombita-tantalita (coltán) y loparita. Los minerales o concentrados de minerales que comprenden estos minerales son también capaces de incluir uranio y elementos de tierras raras.

En la actualidad, el niobio es producido principalmente por un procedimiento de tratamiento de flotación de pirocloro, combinado con un tratamiento pirometalúrgico en un horno aluminotérmico (Minerals Engineering, Volume 14, número 1, enero de 2001, pág. 99-105 (7): "Kinetics of Pyrochlore Flotation from Araxa Mineral Deposits" de Oliveira J.F., Saraiva S.M., Pimenta J.S. y Oliveira A.P.A.; Mining Magazine, febrero de 1982: "Araxa niobium mine"). Las alternativas a este procedimiento, para la producción de niobio y tantalio, consiste esencialmente en procedimientos de ataque mediante la acción de ácido fluorhídrico en concentrados que contienen fases minerales químicamente refractarias, tales como tantalita y colombita-tantalita ("Extractive Metallurgy of Niobium (Chapter 2: Sources and their treatment procedures" de C.K. Gupta y A.K. Suri, CRC Press, Londres, páginas 49-62)). En la bibliografía se han descrito también procesos que no recurren al ácido fluorhídrico, basados en el uso de ácido sulfúrico. En general requieren generalmente un ácido o calcinación con sulfatación, combinado con disolución del niobio y/o el tantalio en un medio altamente ácido ( $H_2SO_4 > 35\%$  peso/peso) (patente US-3.087.809; Annual General Meeting, Montreal, abril de 1964: "The production of high-purity niobium óxido from pyrochlore-perovskite concentrate", de F.J. Kelly y W.A. Gow), o iones amonio (Tsvetnye Metally/non-ferrous metals, 1986, Vol. 27, No. 11, páginas 61-62: "Industrial tests and introduction of the sulphate extraction technology for the processing of low-grade tantalum-niobium concentrates", de A.I. Karpukhin, G.I. Il'ina, V.G. Kharlov, A.I. Usenko y Yu. G. Popov).

45

50 • En lo que respecta al uranio, se extrae generalmente de los minerales o concentrados de minerales por ataque químico (ácido), opcionalmente realizado a presión.

• En lo que respecta a los elementos de tierras raras, se producen en general a partir de minerales de monazita, bastnaesita, xenotima o loparita producidos por tratamiento físico y después sometidos a ataque químico. Una parte de la producción actual de elementos de tierras raras se obtiene así por calcinación de concentrados de bastnaesita y loparita con ácido sulfúrico. Se ha descrito un procedimiento alternativo en la solicitud de patente CN-1.721.559 para la recuperación específicamente de elementos de tierras raras y torio. Dicho procedimiento comprende a) una calcinación de un metal de mineral de tierras raras y/o un metal de concentrado de tierras raras en presencia de

55

ácido sulfúrico concentrado y hierro, en el que dicho hierro tiene un papel que favorece dicha calcinación, en la conversión de los elementos de tierras raras y torio en sustancias que son solubles en agua o en una solución ácida diluida, y b) una lixiviación con agua o con ácido diluido del calcinado obtenido. Este documento de la técnica anterior no contiene indicaciones relativas al tratamiento de minerales o concentrados de minerales con el fin de extraer el niobio y/o el tantalio de los mismos. Tampoco describe un lixiviado que incluya altas concentraciones de hierro con referencia a la extracción de niobio y/o tantalio.

La solicitud de patente CN-101.492.771 describe un procedimiento para el tratamiento de un concentrado de minerales de xinganita con el fin de extraer lantano, berilio, tantalio y niobio del mismo. Dicho procedimiento comprende la calcinación del concentrado en presencia de ácido sulfúrico y la disolución en agua del calcinado obtenido. Este documento no comprende enseñanzas con respecto a la presencia oportuna de un alto contenido de hierro férrico disuelto en la suspensión espesa obtenida. Los ejemplos proporcionados ilustran la presencia de hierro férrico disuelto en dicha suspensión espesa en un contenido de 11,6 g/l (Ejemplo 1) y 1,1 g/l (Ejemplo 2) respectivamente (estos valores se calcularon a partir de las relaciones en peso mostradas:  $Fe/(Nb + Ta)$ ).

En este contexto, los autores de la invención han buscado y encontrado un procedimiento de ataque (disolución):

a) que use reactivos convencional, que incluyen ácido sulfúrico (y que, por tanto, no usan ácido fluorhídrico); y b) que sea de alto rendimiento (la disolución de los elementos, en particular niobio y/o tantalio, se lleva a cabo cuantitativamente), que incluye cuando se lleva a cabo en minerales que no pueden tratarse o que pueden tratarse sólo en escasa medida o con dificultad mediante un tratamiento físico anterior.

Dicho procedimiento se basa en la intervención beneficiosa de los iones férricos en la disolución de al menos uno de los elementos elegidos entre niobio y tantalio.

Según su primer objeto, la presente invención se refiere así a un procedimiento para la disolución de al menos un elemento elegido entre niobio y tantalio y de al menos otro elemento elegido entre uranio y elementos de tierras raras, estando dichos elementos presentes en un mineral o un concentrado de minerales. Dicho procedimiento se emplea ventajosamente para la disolución de niobio, tantalio, uranio y elementos de tierras raras (en general están presentes de forma conjunta varios elementos de tierras raras pero no puede descartarse la presencia de un elemento de tierras raras en particular), presentes conjuntamente en el mineral o el concentrado de minerales en cuestión. Sin embargo, se entiende de forma muy evidente que es posible disolver sólo elementos presentes inicialmente en dicho mineral o concentrado de minerales. Debe observarse en este caso, por su parte, que el procedimiento de la invención es totalmente susceptible de resultar adecuado también para la disolución de otros elementos de valor presentes, tales como manganeso, titanio, torio, y similares.

Debe observarse también que el mineral o el concentrado de minerales tratados según la invención puede consistir, de forma muy evidente, en, respectivamente, una mezcla de minerales o una mezcla de concentrados. Por otra parte, el material de partida tratado puede consistir también en una mezcla de minerales y concentrados, que un experto en la materia describirá también generalmente como mineral o concentrado según su contenido de los elementos de valor. Debe entenderse que la invención se refiere así al tratamiento de un material de partida elegido entre minerales, concentrados de minerales y mezclas de los mismos (para la disolución de los elementos identificados anteriormente en una primera etapa y la recuperación de dichos elementos en una segunda etapa).

El concentrado de minerales puede ser de cualquier tipo. Puede ser en particular un concentrado mineralúrgico, resultante de un enriquecimiento físico, o un concentrado resultante de un enriquecimiento químico (tal como un residuo de lixiviación).

El procedimiento de disolución de la invención comprende de forma característica:

- la calcinación de un material, que comprende los elementos buscados, material que se mezcla, en seco o en presencia de agua, con un agente de calcinación ácido con el fin de obtener un calcinado; estando dicho material formado por dicho mineral o concentrado o habiéndose obtenido a partir de dicho mineral o dicho concentrado y dicho agente de calcinación ácido que se proporciona para calcinación en un medio de sulfato; y

- la disolución en una solución acuosa del calcinado obtenido con el fin de obtener una suspensión espesa, en la cual la fracción líquida incluye hierro, en estado férrico, a una concentración de al menos 50 g/l, ventajosamente de al menos 70 g/l y muy ventajosamente de al menos 120 g/l.

El procedimiento de la invención comprende así dos fases principales realizadas en sucesión: una fase de calcinación de un material que incluye los elementos deseados de valor (elementos que se desea disolver) y una fase de disolución del calcinado obtenido tras la conclusión de dicha calcinación.

5 El material sometido a la calcinación puede consistir en el mineral o el concentrado de minerales en cuestión. También puede haberse obtenido de dicho mineral o concentrado de minerales. Así, puede tratarse de dicho mineral o concentrado de minerales enriquecido físicamente (corriente arriba de la calcinación) o de un residuo de lixiviación (habiéndose realizado dicha lixiviación corriente arriba de dicha calcinación, en dicho mineral o concentrado de minerales, opcionalmente enriquecido físicamente).

10

El material que se someterá a calcinación puede estar seco o en presencia de agua. En particular puede estar en forma de una suspensión espesa, de una torta húmeda o de un sólido en seco.

15 Se mezcla (ventajosamente de forma íntima) con el agente de calcinación. Dicho agente de calcinación es un agente ácido ( $H_2SO_4$  y/o  $SO_3$  y/o al menos un piro sulfato de metal alcalino, y similares) que proporciona la calcinación en un medio de sulfato. Se ha observado anteriormente que no se requiere la adición de ácido fluorhídrico. Los elementos deseados (Nb y/o Ta + U y/o elemento o elementos de tierras raras) son objeto cuantitativamente de ataque durante la fase de calcinación.

20 De forma característica, en el contexto del procedimiento de la invención, el calcinado obtenido tras la conclusión de la fase de calcinación se disuelve en una solución acuosa (dicha solución acuosa consiste generalmente en agua o en una solución que contiene sales, tales como fosfatos y/o sulfatos de metales alcalinos y/o metales alcalinotérreos y/o metales de transición). Dicha solución que contiene sal se produce ventajosamente en el procedimiento de realización con el fin de obtener una suspensión espesa, cuya fracción líquida (aislada después de llevar a cabo una  
25 separación de líquido/sólido) incluye hierro, en estado férrico, a una concentración de al menos 50 g/l. Esta concentración es ventajosamente de al menos 70 g/l. Muy ventajosamente es superior o igual a 100 g/l, y e incluso 120 g/l, y en general no supera el límite de solubilidad (de hierro) en el medio, que es generalmente 150 g/l, con el fin de evitar cualquier precipitado de hierro. La cantidad de agua usada en la disolución es ventajosamente limitada, muy ventajosamente lo más baja posible, con el fin de elevar al máximo la concentración de los elementos deseados  
30 disueltos de valor. Generalmente está entre 0,5 l de agua/kg de calcinado y 5 l de agua/kg de calcinado. Es ventajosamente inferior a 5 l de agua/kg.

En dichas condiciones (medio de sulfato concentrado en iones, en particular iones férricos), se ha demostrado que la disolución del Nb y/o el Ta es altamente cuantitativa.

35

El hierro presente en la suspensión espesa puede proceder del calcinado o se ha añadido, al menos en parte, al calcinado (en forma líquida y/o sólida (más en particular, el hierro puede añadirse en la solución acuosa), en cualquier valencia (en cualquier caso, está, *in situ*, en la forma de sulfato férrico)). La fuente de hierro puede corresponderse en particular con un mineral de hierro o con un concentrado de hierro en forma de óxido o sulfuro  
40 (por ejemplo piritas), una sal ferrosa o férrica (por ejemplo  $FeSO_4$ ,  $Fe_2(SO_4)_3$  o  $FePO_4$ ) en una solución que comprende hierro o metal de hierro. Debe reconocerse a los autores de la invención haber demostrado el carácter crítico de la presencia del hierro durante esta fase de disolución del calcinado.

Dicha fase de disolución del calcinado puede realizarse según diferentes formas alternativas. El calcinado puede  
45 enfriarse con el fin de ser posteriormente sometido a trituración o pulverización antes de la disolución. También puede usarse tal cual, en condiciones en caliente, al separarlo del horno de calcinación. En general se transforma en suspensión espesa en la cantidad limitada de solución acuosa a una temperatura entre temperatura ambiente y el punto de ebullición del medio, ventajosamente a una temperatura entre 85°C y una temperatura ligeramente inferior a dicho punto de ebullición.

50

Tras la conclusión de la disolución del calcinado, la suspensión espesa o las aguas madres obtenidas después de llevar a cabo una separación de líquido/sólido en dicha suspensión espesa puede diluirse (en un factor limitado, que generalmente no supera 5) sin un precipitado sustancial de los elementos disueltos de valor (principalmente Nb y/o Ta). Dicha dilución está dirigida a evitar cualquier cristalización de las sales disueltas, tales como sulfato férrico. El  
55 Nb y/o el Ta presentes en el lixiviado de calcinación obtenido después de llevar a cabo una separación de líquido/sólido del tipo anterior pueden separarse (por diversas técnicas, tales como extracción por uno o varios disolventes o precipitaciones selectivas). La solución resultante puede reciclarse ventajosamente corriente arriba del procedimiento, corriente arriba de la primera fase de calcinación, en una fase de lixiviación preliminar (ver más adelante). Dicho reciclado es doblemente oportuno en el sentido de que en primer lugar implica el reciclado de la

acidez y, en segundo lugar, el reciclado de elemento o elementos de valor no separados. De hecho, se ha mencionado anteriormente una separación de Nb y/o Ta a partir de un lixiviado de calcinación si bien un experto en la materia comprenderá de forma muy evidente que no es necesaria una separación del 100%. Esta observación sobre el término "separación" y sobre el término "separado" es válida a lo largo del presente texto y en las figuras 5 adjuntas.

Debido a la alta concentración de hierro, el procedimiento de la invención hace posible disolver los elementos deseados de valor en una acidez libre restringida:  $0,1 \text{ N} \leq [\text{H}^+] \ll 15 \text{ N}$ , preferentemente:  $1 \text{ N} \leq [\text{H}^+] \leq 6 \text{ N}$ .

10 Resulta sorprendente que, en estas condiciones de acidez, el niobio y/o el tantalio presentes permanezcan en solución. Un experto en la materia en realidad no sabe que, en un medio de acidez restringida, los sulfatos de niobio y de tantalio normalmente se hidrolizan respectivamente en ácido nióbico ( $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) (Nouveau traité de chimie minérale (oxyde de niobium pentavalent hydraté ou oxyde niobique)) [Nuevo tratado de química inorgánica (óxido de niobio pentavalente hidratado u óxido nióbico)], de P. Pascal y R. Rohmer, Volumen XII, p. 454) y ácido tantálico (15 ( $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), que son insolubles. La presencia de hierro es así especialmente oportuna.

Así, la disolución del calcinado según la invención se lleva a cabo ventajosamente sin adición de ácido sulfúrico. Debe observarse que la adición de una aportación de ácido sulfúrico, con el fin de optimizar el nivel de acidez, no puede descartarse completamente ya que, en cualquier caso, la disolución del calcinado según la invención no se 20 lleva a cabo en un medio altamente ácido (tal como se recomienda, por ejemplo, en la patente US-3.087.809 ).

La disolución del calcinado se lleva a cabo ventajosamente (más en particular después de calcinación directa de mineral (sin lixiviación previa: ver más adelante)) con adición de al menos un, generalmente uno, agente reductor a dicho calcinado. Dicho agente reductor no debe usarse en una cantidad excesiva de manera que sea aconsejable 25 para que el hierro presente en la disolución permanezca en estado férrico. Este agente reductor desempeña un papel en particular con referencia a la disolución del manganeso. El dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) es adecuado como dicho un agente reductor.

La fase de calcinación del procedimiento de la invención puede consistir en una calcinación ácida o una calcinación 30 con sulfatación. El experto en la materia conoce estos dos tipos de calcinación. El primero es una reacción de líquido/sólido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ /material que se someterá a calcinación) y el segundo es una reacción de gas/sólido ( $\text{SO}_3$  gaseoso (generalmente generado *in situ* a partir de  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , al menos un piro sulfato de metal alcalino y similares)/material que se someterá a calcinación).

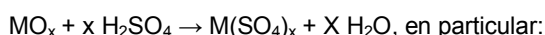
35 A continuación se pretende proporcionar información relativa a estos dos tipos de calcinación. Dicha información en es en ningún modo limitativa.

#### Calcinación ácida

40 Se lleva a cabo en general entre  $150^\circ\text{C}$  y  $400^\circ\text{C}$ , usando ácido sulfúrico, entre 100 kg de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /t de material en seco que se someterá a calcinación y 3.000 kg/t, preferentemente entre 500 kg/t y 1.500 kg/t. La solución ácida que impregna el material que se someterá a calcinación comprende entonces entre el 30% y el 98% de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  según el contenido de humedad del material que se somete a calcinación con el ácido. Su punto de ebullición está generalmente entre  $108$  y  $340^\circ\text{C}$ . Esta calcinación ácida puede llevarse a cabo por debajo o por encima del punto de 45 ebullición, preferentemente entre  $250$  y  $300^\circ\text{C}$ . La fase de mineral que lleva el NTUTR (al menos parte de él) recibe un ataque cuantitativo, por ejemplo el 90% de una fase de pirocloro.

A continuación se forman sulfatos metálicos solubles.

50 Los óxidos metálicos de las fases de mineral son atacados por el ácido sulfúrico según:



55



Según Ya. G. Goroshchenko (en el Journal de Chimie Inorganique, Vol. I, n° 5, 1956, pág. 903-908),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  puede formar varios compuestos de sulfatos al reaccionar con ácido sulfúrico.

Según Ya. G. Goroshchenko (ver anteriormente) y la patente CN-1.904.097, se supone que el niobio presente en el pirocloro será objeto de ataque durante una calcinación por encima de 150°C para suministrar  $\text{Nb}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_2$ .

5 Se supone que para el tantalio la reacción de ataque es idéntica.

#### Calcinación con sulfatación

10 Se lleva a cabo en general entre 400°C y 700°C, preferentemente entre 450°C y 550°C, usando trióxido de azufre gaseoso ( $\text{SO}_3$ ), que se forma por oxidación de dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) o por descomposición de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) o por descomposición de piro sulfato de metal alcalino ( $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , en el que  $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ , y similares).

Los óxidos metálicos de las fases minerales son sulfatados por la acción de  $\text{SO}_3$  gaseoso según:

15 
$$\text{MO}_x + x \text{SO}_3 (\text{g}) \Rightarrow \text{M}(\text{SO}_4)_x$$
, en particular:

- hierro:  $2 \text{FeOOH} + 3 \text{SO}_3 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$

20 - elementos de tierras raras (TR):  $\text{TR}_2\text{O}_3 + 3 \text{SO}_3 \rightarrow \text{TR}_2(\text{SO}_4)_3$

A continuación se forman sulfatos de metales solubles.

Se supone que el niobio presente en el pirocloro es objeto de ataque durante la calcinación con sulfatación para suministrar  $\text{Nb}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_2$ .

25 Se supone que para el tantalio la reacción de ataque es idéntica.

30 El uranio y los elementos de tierras raras que posiblemente estarán presentes en el material que se someterá a calcinación (pirocloro u otras fases minerales) pueden existir en diferentes estados de valencia. Tras la conclusión de la implementación de la calcinación, son convertidos a una forma que es soluble en el medio de sulfato férrico concentrado.

La calcinación del procedimiento de la invención, con independencia de cuál sea el procedimiento exacto, se lleva a cabo ventajosamente en presencia de hierro, en forma férrica.

35 La presencia de hierro férrico en la calcinación (además de la presencia de hierro férrico en la disolución: véase anteriormente) mejora los rendimientos del ataque en la fase mineral que contiene el niobio y/o el tantalio, en particular el pirocloro. Esta mejora es importante en general para niveles de hierro en los que la fracción molar  $\text{Fe}/(\text{Nb} + \text{Ta})$  sea superior a 2. Debe entenderse que la fracción en cuestión se lee como  $\text{Fe}/\text{Nb}$ ,  $\text{Fe}/\text{Ta}$  o  $\text{Fe}/(\text{Nb} + \text{Ta})$  según la presencia, en conjunto o por separado, de los elementos Nb y Ta en el material en cuestión (estando al menos uno de dichos elementos presente de forma evidente). Dicha fracción molar  $\text{Fe}/(\text{Nb} + \text{Ta})$  es ventajosamente mayor que 3,5 y muy ventajosamente mayor que 6.

45 La cantidad de hierro presente de forma oportuna en la calcinación puede estar presente en el material que se someterá a calcinación (por ejemplo, un residuo de lixiviación parcial (véase más adelante) a partir de un mineral de hierro) o que se añadirá, al menos en parte, en forma líquida y/o sólida, a dicho material que se someterá a calcinación (también es posible añadir el hierro introduciendo una parte de las partículas ultrafinas de un mineral o concentrado de minerales, referidas como "limos", separadas de antemano). La fuente de hierro puede estar así en varios estados físicos sólido y/o líquido, y en todos los posibles estados de valencia del hierro (en las condiciones de implementación de la calcinación, estando dicho hierro en estado férrico). La fuente de hierro puede corresponder en particular a un mineral de hierro o a un concentrado de hierro en forma de óxido o sulfuro (por ejemplo piritas), una sal ferrosa o férrica (por ejemplo  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  o  $\text{FePO}_4$ ), una solución que comprende hierro o metal de hierro. Con independencia de la fuente de hierro, si contiene dicho hierro en una valencia distinta de la férrica, el hierro se oxida *in situ* durante la calcinación.

55 Así, a los autores de la invención debe atribuirse haber demostrado la oportuna presencia de hierro férrico, como ayuda para la disolución de Nb y Ta, durante la disolución del calcinado y ventajosamente durante la calcinación y la disolución del calcinado, en un contexto del tratamiento de mineral o concentrado de minerales de NTUTR.

Además, los autores de la invención han observado también la oportuna presencia de fosfato en la calcinación. Así, según una realización alternativa ventajosa del procedimiento de la invención, la calcinación se lleva a cabo en presencia de fosfato, presente ventajosamente en una fracción molar de  $\text{PO}_4/(\text{Nb} + \text{Ta})$  superior a 2 y muy ventajosamente superior a 6; estando dicho fosfato ya presente en el material que se someterá a calcinación y/o habiéndose añadido, al menos en parte, en forma líquida y/o sólida, a dicho material que se someterá a calcinación.

Se ha observado anteriormente que el material que se someterá a calcinación puede consistir en un mineral (calcinación directa), de un concentrado de minerales (concentrado obtenido después de un enriquecimiento anterior: también es posible hablar de calcinación directa, en el contexto de implementación del procedimiento de la invención) o de un material obtenido a partir de dichos minerales o concentrados de minerales (aquí se hace referencia a calcinación indirecta, en la medida en que el procedimiento de la invención comprenda, corriente arriba de la calcinación, un tratamiento de dicho mineral o concentrado de minerales).

Así, según una forma alternativa, el procedimiento de la invención comprende, corriente arriba de la calcinación, un enriquecimiento físico y/o un tratamiento químico del mineral o el concentrado de minerales que se someterá a tratamiento.

Dicho enriquecimiento físico puede basarse en cualquier procedimiento convencional para el enriquecimiento físico de un material sólido; por ejemplo, puede consistir en una separación magnética de baja intensidad (con el fin de eliminar el magnetismo) o de una flotación (del tipo flotación de sílice o flotación de apatito).

Dicho tratamiento químico comprende ventajosamente una lixiviación atmosférica ácida, muy ventajosamente una lixiviación atmosférica con ácido sulfúrico. Dicha lixiviación puede así llevarse a cabo en un mineral, un concentrado de minerales, un mineral enriquecido físicamente o un concentrado de minerales enriquecido físicamente.

Dicha lixiviación es ventajosa para la disolución corriente arriba de la matriz (de los elementos de la matriz, tales como Fe, Al, P, Mn y similares) por la acción del ácido usado, muy ventajosamente ácido sulfúrico. Sólo ataca parcialmente a los elementos deseados de valor (NTUTR). Hace posible reducir la cantidad de material para participar en la calcinación. Una proporción significativa del uranio presente puede extraerse en esta fase (normalmente del 60 al 80%). Sin embargo, el niobio y/o el tantalio son se disuelven cuantitativamente mediante dicha lixiviación cuando estos elementos se encuentran en fases minerales refractarias, por ejemplo en pirocloro.

Dicha lixiviación se lleva a cabo ventajosamente según una o las dos formas alternativas especificadas a continuación.

Específicamente, dicha lixiviación puede llevarse a cabo:

- en una sola fase, referida como "a favor de corriente";

- o en 2 fases "en contracorriente". La primera fase se refiere como "suave" ya que la acidez está limitada por la adición del material para lixiviar (mineral o concentrado), que neutraliza la acidez reciclada. La segunda fase se refiere como "agresiva" ya que es la fase en la que se introduce el ácido.

El agente de lixiviación es muy ventajosamente ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

En otras palabras, el procedimiento de disolución de la invención comprende ventajosamente, corriente arriba de la calcinación:

A) una lixiviación, en una sola fase, a favor de corriente, en presencia de ácido sulfúrico (añadido) (dicha lixiviación se lleva a cabo en general a una temperatura de entre 10 y 115°C), seguida por una separación sólido/líquido que produce un lixiviado (que se recuperará corriente arriba de la calcinación y que incluye una parte de los elementos deseados) y un residuo de lixiviación que se someterá a calcinación; o

B) una lixiviación, en dos fases, en contracorriente, que comprende una primera fase de lixiviación (realizada en condiciones suaves (sin adición de ácido sulfúrico) por la acción, en el material para lixiviar, de un líquido con acidez residual reciclada (véase más adelante)), seguida por una separación sólido/líquido que produce un lixiviado (que se recuperará corriente arriba de la calcinación y que incluye una parte de los elementos deseados) y un primer residuo de lixiviación, y una segunda fase de lixiviación realizada en dicho residuo de lixiviación, en presencia de ácido sulfúrico (en condiciones agresivas), seguida por una separación sólido/líquido que produce un segundo residuo de

lixiviación que se someterá a calcinación y un líquido con acidez residual que se reciclará ventajosamente (este segundo lixiviado puede reciclarse tal cual o después de haber separado al menos una parte de los elementos de valor presentes en la misma (véase más adelante)) a dicha primera fase de lixiviación (suave).

5 La fase previa de lixiviación es ventajosa (con referencia a una optimización del consumo de ácido) realizada según su forma alternativa B), que produce así, corriente arriba de la calcinación, por una parte, después de la lixiviación "suave", un lixiviado de acidez residual limitada y, por otra parte, después de la lixiviación "agresiva", un residuo de lixiviación que se someterá a calcinación.

10 Una lixiviación, en una sola fase, a favor de corriente, en presencia de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, tal como se menciona en el punto A) anterior, puede llevarse a cabo en una condición "férrica" o en una condición "ferrosa". A continuación se especifica cada una de dichas condiciones "férrica" y "ferrosa".

- "Férrica":

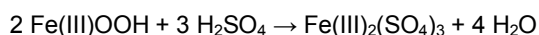
15

El potencial es superior a 500 mV Ag/AgCl, preferentemente superior o igual a 600 mV/AgCl, de manera que se limita la cantidad de iones ferrosos en solución.

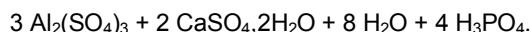
El agente de lixiviación es ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

20

La ganga, por ejemplo una mezcla de crandalita y goethita, es lixiviada según:



25  $2 \text{CaAl}_3(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)(\text{OH})_6 + 11 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$



El ataque en un mol de Fe en un medio férrico consume así 1,5 moles de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y en un mol de crandalita consume 5,5 moles de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

30

Puede introducirse un agente reductor (al menos uno), tal como dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) o metal (hierro, cinc, escoria de hierro, y similares) dividido o como material en masa (polvo metálico, desechos, y similares), como aportación. Desempeña una parte, a priori, ventajosamente con referencia a la reducción de los óxidos de manganeso

35

posiblemente presentes en el mineral o el concentrado de minerales tratado.

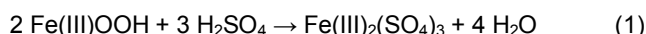
- "Ferrosa":

El potencial es menos que 500 mV Ag/AgCl y preferentemente inferior o igual a 450 mV Ag/AgCl, de manera que se limita la cantidad de iones férricos en solución.

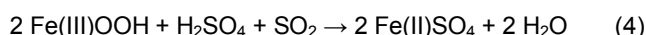
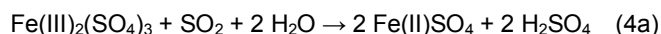
40

El agente de lixiviación es ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Si está presente dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), realiza la doble función de agente de lixiviación y de agente reductor (véase más adelante). La reducción del medio se obtiene por adición de (al menos) un agente reductor, tal como dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), metal (hierro, cinc, escoria de hierro, y similares) dividido o como material en masa (polvo metálico, desechos, y similares). El hierro se somete a lixiviación en la forma Fe<sup>2+</sup> según:

45



50



La reducción (4a) hace posible regenerar la acidez, con el resultado de que un ataque en un medio ferroso en un mol de Fe por H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (en la posible presencia del agente reductor SO<sub>2</sub>) consume un mol de ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y SO<sub>2</sub> combinado), es decir, medio mol menos que en el medio férrico.

55

Los iones férricos presentes participan en la disolución del niobio o (y, si están presentes los dos) del tantalio (véase anteriormente) y, al convertir dichos iones férricos en iones ferrosos, se obtiene un precipitado a partir de dicho



niobio o (y) de dicho tantalio, que experimenta lixiviación y disolución, antes de la reducción completa de dichos iones férricos en iones ferrosos. La realización de la lixiviación a una temperatura cercana al punto de ebullición, por ejemplo, por encima de 90°C, hace posible mejorar adicionalmente el precipitado del niobio o (y) del tantalio ya que promueve el precipitado térmico de estos elementos.

5

En consecuencia, la lixiviación se lleva a cabo preferentemente en un medio ferroso, de manera que se obtiene la separación de Nb o (y) Ta con respecto a U o (y) elementos de tierras raras como material de partida corriente arriba del procedimiento. Esto hace posible también limitar el consumo de agente de lixiviación para la matriz (por ejemplo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y SO<sub>2</sub> combinados).

10

Así, la lixiviación mencionada en el punto A) anterior puede llevarse a cabo según las dos formas alternativas mencionadas a continuación y consiste en:

A1) una lixiviación, en una sola fase, a favor de corriente, a un potencial superior a 500 mV Ag/AgCl y ventajosamente superior o igual a 600 mV Ag/AgCl, en presencia de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (añadido) y opcionalmente de una aportación de al menos un (generalmente uno) agente reductor, tal como dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) o metal (hierro, cinc, escoria de hierro, y similares) dividido o en material en masa (polvo metálico, desechos, y similares), seguida por una separación sólido/líquido que produce un lixiviado férrico (que se recuperará corriente arriba de la calcinación y que incluye una parte de los elementos NTUTR deseados) y un residuo de lixiviación que se someterá a calcinación; o

A2) una lixiviación, en una sola fase, a favor de corriente, a un potencial inferior a 500 mV Ag/AgCl y ventajosamente inferior o igual a 450 mV Ag/AgCl, en presencia de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (añadido) y de al menos un (generalmente uno) agente reductor, tal como dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) o metal (hierro, cinc, escoria de hierro, y similares) dividido o en material en masa (polvo metálico, desechos, y similares), seguida por una separación sólido/líquido que produce un lixiviado ferroso (que se recuperará corriente arriba de la calcinación y que incluye esencialmente uranio y/o elementos de tierras raras) y un residuo de lixiviación enriquecido en niobio y/o tantalio que se someterá a calcinación.

Del mismo modo, la lixiviación, en dos fases, en contracorriente, mencionada en el punto B) anterior, puede llevarse a cabo según las dos formas alternativas especificadas a continuación y consiste en:

B1) una lixiviación, en dos fases, en contracorriente, que comprende una primera fase de lixiviación, a un potencial superior a 500 mV Ag/AgCl y ventajosamente superior o igual a 600 mV Ag/AgCl, en presencia de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (reciclado, ventajosamente a partir de la segunda fase de lixiviación) y opcionalmente de una aportación de al menos un (generalmente uno) agente reductor, tal como dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) o metal (hierro, cinc, escoria de hierro, y similares) dividido o en material en masa (polvo metálico, desechos, y similares), seguida por una separación sólido/líquido que produce un lixiviado férrico (que se recuperará corriente arriba de la calcinación y que incluye una parte de los elementos deseados) y un primer residuo de lixiviación, y una segunda fase de lixiviación realizada en dicho primer residuo de lixiviación, bien a un potencial superior a 500 mV Ag/AgCl y ventajosamente superior o igual a 600 mV Ag/AgCl, en presencia de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y opcionalmente de una aportación de al menos un (generalmente uno) agente reductor, tal como dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) o metal (hierro, cinc, escoria de hierro, y similares) dividido o en material en masa (polvo metálico, desechos, y similares), o bien a un potencial inferior a 500 mV Ag/AgCl y ventajosamente inferior o igual a 450 mV Ag/AgCl, en presencia de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y de al menos un (generalmente uno) agente reductor, tal como dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) o metal (hierro, cinc, escoria de hierro, y similares) dividido o en material en masa (polvo metálico, desechos, y similares), seguida por una separación sólido/líquido que produce un segundo residuo de lixiviación que se someterá a calcinación y un líquido (lixiviado férrico o ferroso) con acidez residual que se reciclará ventajosamente en dicha primera fase de lixiviación; o

B2) una lixiviación, en dos fases, en contracorriente, que comprende una primera fase de lixiviación, a un potencial inferior a 500 mV Ag/AgCl y ventajosamente inferior a 450 mV Ag/AgCl, en presencia de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (reciclado, ventajosamente a partir de la segunda fase de lixiviación) y de al menos un (generalmente uno) agente reductor, tal como dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) o metal (hierro, cinc, escoria de hierro, y similares) dividido o en material en masa (polvo metálico, desechos, y similares), seguida por una separación sólido/líquido que produce un lixiviado ferroso (que se recuperará corriente arriba de la calcinación y que incluye esencialmente uranio y elementos de tierras raras, si estuvieron presentes inicialmente) y un primer residuo de lixiviación, y una segunda fase de lixiviación realizada en dicho primer residuo de lixiviación, bien a un potencial superior a 500 mV Ag/AgCl y ventajosamente superior o igual a 600 mV Ag/AgCl, en presencia de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y opcionalmente de una aportación de al menos un (generalmente uno) agente reductor, tal como dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) o metal (hierro, cinc, escoria de hierro, y similares) dividido o en material en masa (polvo metálico, desechos, y similares), o bien a un potencial inferior a 500 mV Ag/AgCl y

5 ventajosamente inferior o igual a 450 mV Ag/AgCl, en presencia de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y de al menos un (generalmente uno) agente reductor, tal como dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) o metal (hierro, cinc, escoria de hierro, y similares) dividido o en material en masa (polvo metálico, desechos, y similares), seguida por una separación sólido/líquido que produce un segundo residuo de lixiviación enriquecido en niobio y/o tantalio que se someterá a calcinación y un líquido (lixiviado

10 5 férrico o ferroso) que se reciclará ventajosamente en dicha primera fase de lixiviación. Dicho líquido que se reciclará ventajosamente en dicha primera fase de lixiviación puede reciclarse directamente (tal cual) o después de haber separado al menos parcialmente el niobio y/o el tantalio presente en la misma (después de separación, al menos parcialmente, del niobio y/o el tantalio presente en la misma). Dicha separación puede ser de cualquier tipo. Puede consistir en particular en un precipitado selectivo o en una extracción de disolvente.

15 Las formas alternativas B1) y B2) anteriores comprenden así una primera fase de lixiviación realizada, respectivamente, en condiciones férricas (B1)) y en condiciones ferrosas (B2)) y una segunda fase de lixiviación realizada en condiciones férricas o ferrosas.

20 Se observa que la contracorriente así empleada entre el ácido y el material para lixiviar (mineral o concentrado) es ventajosa en particular con referencia a una optimización del consumo de ácido necesario para la disolución de las entidades de la matriz y a una optimización del ataque en la matriz.

A la luz de las anteriores observaciones se entiende que la fase de lixiviación previa se lleva a cabo ventajosamente según sus formas alternativas A2) y B2) anteriores que producen así, corriente arriba de la calcinación, por una parte un lixiviado ferroso (rico en uranio y/o elementos de tierras raras) y, por otra parte, un residuo de lixiviación que se someterá a calcinación enriquecido en niobio y/o tantalio. Dicha fase de lixiviación previa se lleva a cabo muy ventajosamente según la forma alternativa B2).

25 El material que se someterá a calcinación se somete ventajosamente a pulverización corriente arriba de la calcinación. Dicha pulverización pretende mejorar el rendimiento de la calcinación del material promoviendo la accesibilidad de los reactivos en las fases minerales que contienen los elementos de valor. La pulverización se lleva a cabo ventajosamente con el fin de obtener el 100% de paso a 30 μm de la masa que se someterá a calcinación (es decir, que muestra un tamaño de partícula ≤ 30 μm), ventajosamente con el fin de obtener 100% de paso a 15 μm de

30 la masa que se someterá a calcinación (es decir, que muestra un tamaño de partícula ≤ 15 μm) y muy ventajosamente con el fin de obtener 100% de paso a 10 μm de la masa que se someterá a calcinación (es decir, que muestra un tamaño de partícula ≤ 10 μm). La pulverización en cuestión es así una pulverización ultrafina. Debe observarse que, en cualquier caso, incluso en ausencia de una pulverización ultrafina, la operación se lleva a cabo generalmente, en el contexto del procedimiento de la invención, en material que muestra un tamaño de partícula

35 inferior a 700 micrómetros y ventajosamente inferior a 400 micrómetros (que se ha sometido generalmente a una pulverización previa).

Los expertos en la materia comprenden que las fases opcionales del procedimiento de la invención explicadas anteriormente, que se llevarán a cabo corriente arriba de la calcinación, se llevan a cabo ventajosamente en el orden

40 siguiente:

- enriquecimiento físico,

- lixiviación, y

45 - pulverización,

suponiendo, naturalmente, que se llevan a cabo al menos dos de dichas fases.

50 También puede proporcionarse, en el caso del tratamiento según la invención de un mineral de hierro o un concentrado de minerales de hierro, un desenlodado de dicho mineral o concentrado, dirigido a la separación de los limos (las partículas ultrafinas) de las otras partículas. Dicho desenlodado puede llevarse a cabo mediante microciclado. El corte de tamaño de partícula se sitúa normalmente entre 5 y 20 μm, preferentemente entre 5 y 10 μm. Una parte de los limos recuperados se usa ventajosamente corriente abajo en el procedimiento de la invención

55 como fuente de hierro (en la disolución del calcinado y/o en la calcinación).

En lo que respecta a la parte corriente abajo de la disolución del calcinado según la invención, se mencionó anteriormente una dilución opcional en un factor limitado (que generalmente no es superior a 5) con el fin de evitar el precipitado de los elementos para su disolución. En general puede estar indicado generalmente que el

procedimiento de la invención ventajosamente comprenda, corriente abajo de la disolución del calcinado:

- una separación sólido/líquido realizada directamente tras la suspensión espesa o después de una fase adicional de dilución de dicha suspensión espesa por un factor limitado (ventajosamente  $\leq 5$ ) con el fin de evitar el precipitado de los elementos disueltos; produciendo dicha separación sólido/líquido un residuo de ataque sólido y un lixiviado de calcinación que incluye dichos elementos disueltos.

En el contexto de esta forma alternativa ventajosa, es oportuno proporcionar:

- 10 - la separación de niobio y/o tantalio, en solución en dicho lixiviado de calcinación, y ventajosamente el reciclado de dicho lixiviado, a partir del cual se separó dicho niobio y/o tantalio, que se diluye opcionalmente, para la implementación de una lixiviación atmosférica con ácido sulfúrico corriente arriba de la calcinación (véase anteriormente).
- 15 Se mencionó anteriormente la separación de niobio o (y) del tantalio a partir de una solución en la que está o están presentes. Dicha separación puede llevarse a cabo en particular mediante extracción de disolvente (v. figuras) o por precipitaciones selectivas. La solución purificada a partir de Nb y/o Ta se recicla ventajosamente. Así, se recicla su acidez.
- 20 A continuación se especifican dos realizaciones preferidas del procedimiento de la invención. Estas dos realizaciones se representan esquemáticamente en las figuras 3 y 4 adjuntas.

Según una primera realización, el procedimiento de disolución de la invención comprende:

- 25 - un tipo de lixiviación de A) o B) anterior (ventajosamente de tipo A1), A2), B1) o B2) anterior y muy ventajosamente de tipo A2) o B2) anterior) y la recuperación (corriente abajo) del lixiviado y de un residuo de lixiviación;
  - una pulverización ultrafina opcional de dicho residuo de lixiviación;
- 30 - la calcinación de dicho residuo de lixiviación opcionalmente pulverizado;
  - la disolución del calcinado obtenido tras la conclusión de dicha calcinación, con el fin de obtener una suspensión espesa;
- 35 - una separación de líquido/sólido, realizada directamente en dicha suspensión espesa o en dicha suspensión espesa diluida en un factor limitado (véase anteriormente), que produce un residuo de ataque sólido y un lixiviado de calcinación que incluye los elementos deseados de valor (disueltos);
  - la separación del niobio y/o el tantalio a partir de dicho lixiviado de calcinación y el reciclado del lixiviado, a partir del cual se separó/separaron dicho niobio y/o tantalio (véase la observación anterior con respecto al término "separado"), que se diluye opcionalmente, para la implementación de dicha lixiviación.

Según una segunda realización, el procedimiento de disolución de la invención comprende:

- 45 - un desenlodado de un mineral o concentrado (que comprende hierro), que está enriquecido opcionalmente físicamente, para la recuperación, por una parte, de limos que incluyen hierro y, por otra parte, del mineral o el concentrado desenlodado (es decir, mineral o concentrado liberado de al menos una parte (generalmente más del 50% en peso) de sus limos);
- 50 - una lixiviación de tipo A) o B) anterior (ventajosamente de tipo A1), A2), B1) o B2) anterior y muy ventajosamente de tipo A2) o B2) anterior) realizada en dicho desenlodado de mineral o concentrado, opcionalmente con adición de una parte de los limos recuperados en la etapa 1 anterior (generalmente la parte de dichos limos recuperados no usada a continuación en la calcinación), y la recuperación corriente abajo de un lixiviado y de un residuo de lixiviación;
- 55
  - una pulverización ultrafina opcional de dicho residuo de lixiviación;
  - la calcinación de dicho residuo de lixiviación opcionalmente pulverizado, realizada con adición de hierro por medio de otra parte de los limos recuperados en la etapa 1 anterior;

- la disolución del calcinado obtenido tras la conclusión de dicha calcinación, con el fin de obtener una suspensión espesa;

5 - una separación de líquido/sólido, realizada directamente en dicha suspensión espesa o en dicha suspensión espesa diluida en un factor limitado (véase anteriormente), que produce un residuo de ataque y un lixiviado de calcinación que incluye los elementos deseados (disueltos);

- la separación del niobio y/o el tantalio a partir de dicho lixiviado de calcinación y el reciclado de dicho lixiviado de calcinación, a partir del cual se separó/separaron anteriormente el niobio y/o el tantalio, que está diluido opcionalmente, para la implementación de dicha lixiviación.

15 El procedimiento descrito anteriormente, para la disolución de los elementos identificados: Nb y/o Ta + U y/o elementos de tierras raras, es adecuado para tratar cualquier mineral o concentrado de minerales que incluye dichos elementos. Es adecuado en particular para tratar minerales y concentrados de minerales, siendo el mineral en cuestión elegido entre minerales del pirocloro (de general fórmula:  $A_2B_2O_6(O,OH,F)$ , con  $A = U, TR, Na, Ca, Ba, Th$  o  $Bi$  (en particular) y  $B = Nb, Ta, Ti$  o  $Fe$  (en particular)), grupos de euxenita, samarskita, perovskita o fergusonita y mezclas de los mismos. Dichos minerales y concentrados de minerales comprenden opcionalmente hierro.

20 Se ha indicado ya anteriormente que es ventajoso en particular porque es adecuado para tratar minerales que no pueden tratarse o que pueden tratarse sólo en una pequeña magnitud o con dificultad mediante un tratamiento físico anterior.

25 Tras la conclusión de la implementación del procedimiento de disolución de la invención descrito anteriormente, los elementos deseados de valor se obtienen así en solución, de hecho presentes en al menos una solución. Dicho procedimiento es capaz en particular de producir al menos una o más soluciones que incluyen Nb y/o Ta + U y/o elementos de tierras raras.

30 En cualquier caso, los NTUTR presentes en el material tratado se reencuentran en solución. Para recuperarlos, es apropiado separarlos de su disolvente. Anteriormente se han mencionado procesos familiares para un experto en la materia para obtener dichas separaciones: extracción de disolvente, precipitado selectivo y similares.

35 Según su segundo objeto, la presente invención se refiere así a un procedimiento para la recuperación de al menos un elemento elegido entre niobio y tantalio y de al menos otro elemento elegido entre uranio y los elementos de tierras raras, ventajosamente para la recuperación de niobio, tantalio, uranio y elementos de tierras raras, presentes en un mineral o un concentrado de minerales, caracterizado porque comprende:

- la disolución de dichos elementos (de valor) según el procedimiento de disolución descrito anteriormente; y

40 - la separación de dichos elementos (de valor).

Un experto en la materia conoce varias tecnologías para separar estos elementos entre sí.

45 A continuación se describirá la invención, sin limitación implícita, con referencia a las figuras adjuntas. Estas figuras repiten y contienen gran cantidad de información. Esta información forma parte integral de la descripción de la invención.

50 La Figura 1 ofrece una representación esquemática de una realización alternativa de referencia de los procesos de la invención (disolución, seguida por recuperación).

Las Figuras 2A1, 2A2, 2B1 y 2B2 ofrecen una representación esquemática de formas alternativas de la fase de lixiviación realizada opcionalmente corriente arriba de la calcinación de los procesos de la invención.

55 La Figura 3 ofrece una representación esquemática de realizaciones alternativas de los procesos de la invención con lixiviación previa.

La Figura 4 ofrece una representación esquemática de una forma alternativa de la Figura 3 realizada en un mineral con uso de limos de dicho mineral como fuente de hierro.

Observaciones preliminares:

1) En las figuras, las operaciones opcionales (fases opcionales, adiciones opcionales) se han indicado en líneas discontinuas;

5

2) Se supone que el material tratado incluye Nb, Ta, U y TR.

El procedimiento de la invención, representado esquemáticamente en la Figura 1, se lleva a cabo directamente (= sin lixiviación corriente arriba) en un mineral o concentrado de minerales que incluye los elementos de valor: Nb, Ta, U y TR.

10

Opcionalmente comprende una fase de pulverización ultrafina (con el fin de obtener un material que se someterá a calcinación que muestra un tamaño de partícula inferior o igual a 30  $\mu\text{m}$ ) del material que se someterá a tratamiento (mineral o concentrado de minerales).

15

Comprende las fases de calcinación (se representan esquemáticamente las dos formas alternativas de calcinación con sulfatación y calcinación ácida) y de disolución del calcinado sucesivas obtenidas tras la conclusión de dicha calcinación. Dicha fase de disolución se lleva a cabo en presencia de hierro con una pequeña cantidad de agua (se maneja una disolución concentrada con el fin de obtener una suspensión espesa que incluye al menos 50 g/l de hierro). El hierro presente (en estado férrico en dicha fase de disolución) puede originarse, al menos en parte, del mineral o el concentrado de minerales tratado; puede añadirse, al menos en parte, al calcinado; también puede añadirse sólo, al menos en parte, al material que se someterá a calcinación. Opcionalmente puede añadirse también  $\text{SO}_2$  (agente reductor) en la fase de disolución. Se añade opcionalmente en una pequeña cantidad (se ha mostrado una "aportación" opcional de  $\text{SO}_2$ ), en la medida que, como se ha indicado anteriormente, el hierro presente deba estar presente en estado férrico.

25

La suspensión espesa obtenida tras la conclusión de la fase de disolución se somete directamente (según la forma alternativa representada) a una separación de líquido/sólido. El sólido constituye el residuo de ataque y el líquido o lixiviado de calcinación férrico incluye los elementos disueltos de valor Nb, Ta, U y TR.

30

La fase final representada es la de la separación de dichos elementos disueltos de valor (para su recuperación por separado).

Las Figuras 2A1 y 2A2 ilustran una primera realización alternativa de una lixiviación corriente arriba (atmosférica ácida) (variante A anterior), que se limita a un ácido ataque por medio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , seguida por una separación sólido/líquido. Así se reduce la cantidad de material que se someterá a calcinación. Se recupera un lixiviado atmosférico que incluye una parte de los elementos de valor inicialmente presente en el material que se someterá a tratamiento. Se ha ilustrado más concretamente lo siguiente:

35

- en la Figura 2A1, el uso de dicha lixiviación a favor de corriente en condiciones férricas. El agente reductor, por ejemplo  $\text{SO}_2$ , no se añade obligatoriamente (de ahí las líneas discontinuas) y, en cualquier caso, se añade sólo como aportación. Los rendimientos para extracción de los elementos de valor (presentes en el material para lixiviar) varían según el elemento en cuestión. En general se mantienen bajos para el niobio y el tantalio (véanse los Ejemplos  $\alpha$  y  $\beta$  más adelante);

45

- en la Figura 2A2, el uso de dicha lixiviación a favor de corriente en condiciones ferrosas. Se añade obligatoriamente un agente reductor, por ejemplo  $\text{SO}_2$ . Este agente reductor da lugar al precipitado del niobio y/o tantalio lixiviado (suponiendo que estos dos elementos estaban presentes en el material para lixiviar) y a un lixiviado atmosférico ferroso, que incluye esencialmente uranio y elementos de tierras raras (si estaban presentes inicialmente en el material para lixiviar), y se obtiene así un residuo de lixiviación enriquecido en niobio y tantalio (suponiendo que estos dos elementos estaban presentes en el material para lixiviar) (véase y más adelante).

50

Las Figuras 2B1 y 2B2 ilustran una segunda realización alternativa de una lixiviación corriente arriba (atmosférica ácida) (variante B) anterior). El material para lixiviar se somete a una primera fase de lixiviación que se describe como fase de lixiviación "suave", en la medida en que se lleva a cabo, sin contribución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , por la acción en dicho material de un líquido reciclado que muestra una acidez residual, debido al uso de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para efectuar una segunda fase de lixiviación; estando dicho líquido reciclado compuesto por el lixiviado de dicha segunda fase de lixiviación.

55

Dicha segunda fase de lixiviación (que se describe como una fase de lixiviación "agresiva" (debida al uso de  $H_2SO_4$ ) se lleva así a cabo en el residuo de lixiviación (sólido) a partir de la primera fase de lixiviación.

Cada fase de lixiviación se sigue convencionalmente por una separación sólido/líquido que genera un lixiviado  
5 (líquido) y un residuo (sólido).

Dicha lixiviación corriente arriba en dos fases genera, como la lixiviación de una sola fase (véase Figura 2A), un lixiviado atmosférico, que incluye una parte de los elementos deseados de valor (en solución), y un residuo de lixiviación que se someterá a tratamiento según la invención (calcinación + disolución concentrada en presencia de  
10 hierro).

Se ha ilustrado más específicamente lo siguiente:

- en la Figura 2B1, la implementación de la lixiviación a contracorriente, con una primera fase de lixiviación "suave"  
15 en condiciones férricas (sólo se añade una aportación de agente reductor, tal como  $SO_2$ ), a partir de la cual se obtiene un lixiviado atmosférico férrico, que incluye una parte de los elementos NTUTR deseados (presente en el material para lixiviar), y una segunda fase de lixiviación "agresiva" en condiciones férricas;

- en la Figura 2B2, la implementación de la lixiviación a contracorriente, con una primera fase de lixiviación "suave"  
20 en condiciones ferrosas (véase la implicación del agente reductor), a partir de la cual se obtiene un lixiviado atmosférico ferroso, que incluye esencialmente uranio y/o elementos de tierras raras (si estaban presentes inicialmente en el material para lixiviar), y un residuo de lixiviación enriquecido en niobio y/o tantalio. Debe observarse que el lixiviado a partir de la segunda lixiviación "agresiva" efectuado en condiciones férricas puede ser reciclado (con su acidez) directamente o después de haber separado Nb, Ta, y similares del mismo. Se ha  
25 representado esquemáticamente una separación "total".

A continuación se recuerda que las segundas lixiviaciones agresivas, representadas como efectuadas en condiciones férricas en dichas Figuras 2B1 y 2B2, sin adición de una aportación de agente reductor, pueden llevarse a cabo también conjuntamente, en el contexto de la invención, en condiciones férricas, con adición de dicha  
30 aportación o en condiciones ferrosas (así con adición obligatoria de un agente reductor).

La Figura 3 ilustra realizaciones alternativas del procedimiento de la invención con lixiviación corriente arriba atmosférica y una realización alternativa ventajosa en relación con el tratamiento corriente abajo del lixiviado de calcinación férrico obtenido.  
35

En dicha Figura 3, se recuerda de hecho la Figura 1, es decir, las fases de referencia del procedimiento de la invención (pulverización ultrafina opcional + calcinación + disolución concentrada del calcinado en presencia de hierro + separación sólido/líquido con recuperación del líquido (lixiviado de calcinación férrico que incluye en solución los elementos deseados de valor)).  
40

Además, se ha proporcionado una lixiviación corriente arriba (según la Figura 2A1, 2A2, 2B1 o 2B2) y se ha proporcionado, corriente abajo, según una forma alternativa, el tratamiento del lixiviado con el fin de recuperar el Nb y el Ta presentes en la misma en solución. Según la forma alternativa representada (con realización de una extracción de disolvente, dichos Nb y Ta se recuperan en una corriente concentrada (es posible en este caso  
45 proporcionar conjuntamente, como se indica anteriormente, una recuperación en forma sólida, después del precipitado). Según la forma alternativa representada, el lixiviado, a partir del cual se separó/separaron anteriormente dichos Nb y Ta, se recicla en la lixiviación corriente arriba.

La Figura 4 muestra las formas alternativas del procedimiento de la Figura 3 efectuadas con un mineral que  
50 comprende hierro y con uso de dicho hierro como fuente de hierro en la fase de calcinación de manera que el hierro férrico esté presente en la disolución (y en la calcinación). Debe observarse que no se descarta que se añada hierro adicional en la disolución y/o en la calcinación. El hierro se recupera a partir del mineral que lo comprende mediante desenlodado y así se usan los limos como fuente de hierro.

55 La lixiviación atmosférica se lleva a cabo en el mineral desenlodado, al cual puede añadirse una parte de los limos recuperados (la parte no usada en la calcinación, de manera que no se produzca el problema del control de limos).

Con referencia a las Figuras 3 y 4, se ha entendido que, según el tipo de lixiviación corriente arriba atmosférica efectuada, el lixiviado atmosférico incluye una parte de los elementos NTUTR deseados (una parte de los presentes

en el material para lixiviar) (lixiviación según las Figuras 2A1 y 2B1) o esencialmente uranio y/o elementos de tierras raras (presentes en el material para lixiviar) (lixiviación según las Figuras 2A2 y 2B2).

Con referencia a las Figuras 1, 3 y 4, debe observarse que en la etapa de disolución se han mostrado una corriente de agua y una posible corriente de "fuente de hierro". Es evidente que podría usarse una única corriente de una solución acuosa en lugar de una corriente de agua y una corriente de "fuente de hierro".

A continuación se ilustrará la invención por medio de ejemplos.

## 10 EJEMPLOS

Todos los ejemplos se llevaron a cabo con mineral pretratado físicamente mediante separación magnética de baja intensidad (SMBI) y reducción del tamaño de partícula por debajo de 315 micrómetros, excepto en el caso del Ejemplo β, en el que la reducción del tamaño de partícula se realizó a 630 micrómetros.

15

### A - Calcinación directa con sulfatación

#### Ejemplo 1: Calcinación directa con sulfatación con pulverización ultrafina

20 Se pulverizó el mineral de pirocloro en una muela vertical con agitación con bolas, de manera que se obtuvo un tamaño de partícula correspondiente al paso a 4 micrómetros del 80% del peso.

A continuación se ofrece el análisis del mineral:

25

Mineral	Fe	Th	U	Ce
Contenido	33,8%	0,27%	1.100 ppm	0,81%

Nb	Ta	Ti	P	Mn	Si
2,5%	1.100 ppm	2,1%	3,7%	3,3%	1,0%

Se introducen 451 g de suspensión espesa de mineral pulverizado en agua en un contenido de sólidos del 35%, es decir, se introducen 160 g de mineral en seco presente, en un crisol de porcelana. Se añaden 251 g de ácido sulfúrico al 96%, es decir, 1.503 kg de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/tonelada de mineral. Se añaden también 24,3 g de piro sulfato de sodio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), es decir, 150 kg/tonelada de mineral. Se agita la mezcla mecánicamente con el fin de garantizar homogeneidad. Las fracciones molares de Fe/(Nb+Ta) y PO<sub>4</sub>/(Nb+Ta) en la carga en la calcinación son respectivamente de 22 mol/mol y 4,4 mol/mol. Se coloca el crisol en un horno a 500°C durante 4 horas. Se enfría el material calcinado. Se obtienen 298 g de calcinado y la pérdida de peso durante la calcinación se estima en el 58%, que incluye el 30% atribuible a la pérdida de agua la suspensión espesa del mineral.

35

Se introducen 116 g del calcinado en un reactor con agitación que contiene 142 ml de agua calentada a 90°C, es decir, una relación de agua/"mineral inicial" de 2,4. Se agita esta suspensión espesa y se mantiene a temperatura durante 2 horas. Se centrifuga la suspensión espesa y se deposita el sólido en centrifugación lavado. Se obtienen así los siguientes resultados:

40

Cantidad	Contenido	Fe	Th	Ce	Nb	Ta	Ti
12,72 g	Residuo sólido (%)	10,0%	0,18%	1,3%	1,4%	0,09%	5,3%
110 ml	Lixiviado de calcinación (g/l)	120	0,42	0,44	8,0	0,30	4,4
315 ml	Solución de lavado acuosa (g/l)	15,6	0,26	0,70	1,00	0,03	0,57

El lixiviado contiene 120 g/l de Fe, 8,0 g/l de Nb, 300 mg/l de Ta y 440 mg/l de Ce.

A continuación se proporcionan los rendimientos de la disolución, estimados por 2 procedimientos de cálculo:

45

Rendimientos de la disolución	Pérdida de peso	Fe	Th	Ce	Nb	Ta	Ti
Distribución líquido/(líquido + sólido)	79%	93%	85%	62%	87%	80%	50%

Según estos rendimientos, la fase de mineral de pirocloro que contiene el niobio y el tantalio ha sido sometida a ataque en aproximadamente el 85% por calcinación con sulfatación.

**B - Calcínación ácida directa****Ejemplo 2: Calcínación ácida con pulverización ultrafina (sin uso de SO<sub>2</sub> en la disolución)**

5

Se pulverizó el mineral de pirocloro en una muela vertical con agitación con bolas, de manera que se obtuvo un tamaño de partícula correspondiente al paso a 18 micrómetros del 100% del peso.

A continuación se ofrece el análisis del mineral:

10

Mineral	Fe	Mn	Th	U	Ce
Contenido	29,9%	2,7%	0,15%	1.130 ppm	0,65%

Nb	Ta	Ti	P	Si
2,3%	900 ppm	2,1%	3,3%	0,55%

Se introducen 207,7 g de suspensión espesa de mineral pulverizado en agua en un contenido de sólidos del 45% (es decir, 94,2 g de mineral en seco presente) en un crisol de porcelana. Se añaden 147,5 g de ácido sulfúrico al 96%, es decir, 1.504 kg de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/tonelada de mineral. La solución de ataque comprende así el 41% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y las fracciones molares de Fe/(Nb+Ta) y PO<sub>4</sub>/(Nb+Ta) en la carga en la calcínación son respectivamente de 21,4 mol/mol y 4,3 mol/mol. Se agita la mezcla mecánicamente con el fin de asegurar la homogeneidad. Se coloca el crisol en un horno a 300°C y se mantiene durante 4 horas. Se enfría el material calcinado. Se obtienen 180,1 g de calcinado y la pérdida de peso durante la calcínación se estima en el 49%.

20

Se introduce todo el calcinado en un reactor con agitación relleno con 189 ml de agua calentada a 90°C; la relación de agua/"mineral inicial" es así de 2,0. Se agita esta suspensión espesa y se mantiene a temperatura durante 2 horas. Se centrifuga la suspensión espesa y se deposita el sólido de centrifugado lavado. Se obtienen así los siguientes resultados:

25

Cantidades	Contenido	Fe	Th	U	Ce	Nb	Ta
16,6 g	Residuo sólido (%)	10,6%	0,08%	92 ppm	0,22%	2,4%	0,14%
154 ml	Lixiviado de calcínación (g/l)	135	0,95	0,53	2,4	8,3	0,31
545 ml	Solución de lavado acuosa (g/l)	9,9	0,09	0,04	0,24	0,25	0,020

Contenido	Ti	Mn
Residuo sólido (%)	5,3%	3,7%
Lixiviado de calcínación (g/l)	4,1	10,4
Solución de lavado acuosa (g/l)	0,28	0,7

A continuación se proporcionan los rendimientos de la disolución:

Rendimientos de la disolución	Pérdida de peso	Fe	Th	U	Ce	Nb	Ta	Ti	Mn
Distribución líquido/(líquido + sólido)	82%	94%	94%	99%	93%	78%	72%	47%	77%

30

Se consigue disolver con éxito 8,3 g/l de Nb en un lixiviado, cuya acidez libre está limitada, es decir, [H<sup>+</sup>] = 2,3 N. Se extraen en solución el 78% del niobio y el 72% del tantalio.

El titanio se extrae parcialmente y el rendimiento de extracción para el manganeso es sólo del 76%.

35

**Ejemplo 3: Calcínación ácida con pulverización ultrafina, con uso de SO<sub>2</sub> en la disolución**

Se pulverizó el mineral de pirocloro en una muela vertical con agitación con bolas, de manera que se obtuvo un tamaño de partícula correspondiente al paso a 10 micrómetros del 100% del peso.

40

A continuación se ofrece el análisis del mineral:



Mineral	Fe	Mn	Th	U	Ce
Contenido	31,7%	2,8%	0,22%	1.090 ppm	0,70%

Nb	Ta	Ti	P	Si
2,3%	900 ppm	2,1%	3,4%	0,63%

Se introducen 372,1 g de suspensión espesa de mineral pulverizado en agua en un contenido de sólidos del 31% (es decir, 115 g de mineral en seco presente) en un crisol de porcelana. Se añaden 180,9 g de ácido sulfúrico al 96%, es decir, 1.510 kg de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/tonelada de mineral. La solución de ataque comprende así el 31% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y las fracciones molares de Fe/(Nb+Ta) y PO<sub>4</sub>/(Nb+Ta) en la carga en la calcinación son respectivamente de 22,3 mol/mol y 4,3 mol/mol. Se agita la mezcla mecánicamente con el fin de asegurar la homogeneidad. Se coloca el crisol en un horno a 300°C y se mantiene durante 4 horas. Se enfría el material calcinado. Se obtienen 229,2 g de calcinado y la pérdida de peso durante la calcinación se estima en el 58%.

Se introduce todo el calcinado en un reactor con agitación relleno con 230 ml de agua calentada a 90°C; la relación de agua/"mineral inicial" es así de 2,0. Se agita esta suspensión espesa y se mantiene a una temperatura durante 2 horas con burbujeo reducido de SO<sub>2</sub>. El potencial de oxidación/reducción es entonces de 570 mV Ag/AgCl (a dicho potencial, el hierro presente es predominantemente férrico). Se centrifuga la suspensión espesa y se lava el depósito de centrifugado sólido. Se obtiene así lo siguiente:

Cantidades	Contenido	Fe	Th	U	Ce	Nb	Ta
20,9 g	Residuo sólido (%)	6,5%	0,03%	113 ppm	0,19%	1,6%	600 ppm
222 ml	Lixiviado de calcinación (g/l)	142	1,1	0,54	3,0	8,9	0,38
224 ml	Solución de lavado acuosa (g/l)	20	0,18	0,07	0,6	0,73	0,025

Contenido	Ti	Mn
Residuo sólido (%)	2,7%	0,54%
Lixiviado de calcinación (g/l)	6,6	16,1
Solución de lavado acuosa (g/l)	0,82	2,2

20 A continuación se proporcionan los rendimientos de la disolución:

Rendimientos de la disolución	Pérdida de masa	Fe	Th	U	Ce	Nb	Ta	Ti	Mn
Distribución líquido/(líquido + sólido)	82%	96%	98%	98%	95%	87%	88%	74%	97%

Se consigue disolver con éxito 8,9 g/l de Nb en un lixiviado, cuya acidez libre está limitada, es decir, [H<sup>+</sup>] = 2,2 N.

25 A partir de los rendimientos de la disolución, se sometió a ataque la fase de mineral de pirocloro que lleva el niobio y el tantalio a aproximadamente el 90% por medio de una alta concentración de hierro férrico tomando el calcinado en agua (142 g/l de Fe), combinado con la pulverización fina antes de la calcinación y con la presencia de hierro en la calcinación.

30 En comparación con el Ejemplo 2, el uso de SO<sub>2</sub> con toma en agua mejora de forma sustancial la disolución del manganeso (97%) y el titanio (74%) y mejora en aproximadamente +10% la extracción del niobio y el tantalio.

#### **Ejemplo 4: Calcinación ácida sin pulverización ultrafina, con uso de SO<sub>2</sub> en la disolución**

35 A continuación se proporciona el análisis del mineral usado:

Mineral	Fe	Mn	Th	U	Ce
Contenido	33,6%	3,8%	0,28%	1.090 ppm	0,79%

Nb	Ta	Ti	P	Si
2,8%	1.100 ppm	2,5%	3,8%	0,86%

El tamaño de partícula de este mineral corresponde al 100% de paso a 315 micrómetros.

Se introducen 159,9 g de suspensión espesa de mineral pulverizado en agua en un contenido de sólidos de 50% (es decir, 77,5 g de mineral en seco presente) en un crisol de porcelana. Se añaden 120,8 g de ácido sulfúrico al 96%, es decir, 1.496 kg de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/tonelada de mineral. La solución de ataque comprende así el 43% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y las fracciones molares de Fe/(Nb+Ta) y PO<sub>4</sub>/(Nb+Ta) en la carga en la calcinación son respectivamente 20 mol/mol y 4,1 mol/mol. Se agita la mezcla mecánicamente con el fin de asegurar la homogeneidad. Se coloca el crisol en un horno a 300°C y se mantiene durante 4 horas. Se enfría el material calcinado. Se obtienen 138 g de calcinado y la pérdida de peso durante la calcinación se estima en el 51%.

10

Se introduce todo el calcinado en un reactor con agitación relleno con 182 ml de agua calentada a 90°C; la relación de agua/"mineral inicial" es así de 2,3. Se agita esta suspensión espesa y se mantiene a una temperatura durante 2 horas con burbujeo reducido de SO<sub>2</sub>. El potencial de oxidación/reducción es así de 555 mV Ag/AgCl (a este potencial, el hierro presente es predominantemente férrico). Se centrifuga la suspensión espesa y se lava el depósito

15

de centrifugado sólido. Se obtienen así los siguientes resultados:

Cantidades	Contenido	Fe	Th	U	Ce	Nb	Ta	Ti
12,4 g	Residuo sólido (%)	9,3%	0,1%	288 ppm	0,17%	3,9%	600 ppm	5,4%
172 ml	Lixiviado de calcinación (g/l)	112	0,81	-	2,1	6,2	0,2	3,4
315 ml	Solución de lavado acuosa (g/l)	5,6	0,04	-	0,2	0,05	0,0012	0,12

A continuación se proporcionan los rendimientos de la disolución:

Rendimientos de la disolución	Pérdida de masa	Fe	Th	U	Ce	Nb	Ta	Ti	Mn
Distribución líquido/(líquido + sólido)	84%	95%	93%	96%*	95%	69%	50%	48%	97%

\* Rendimientos de extracción del análisis de los sólidos

20

El lixiviado contiene 6,2 g/l de Nb, 0,2 g/l de Ta, 2,1 g/l de Ce y 112 g/l de Fe y una acidez libre que corresponde a [H<sup>+</sup>] = 3,0 N.

Se encuentra que los rendimientos de extracción para niobio, tantalio y titanio son significativamente más bajos que los obtenidos mediante el Ejemplo 3, entre el -20% para Nb y el -40% para Ta, debido al hecho de que el mineral se pulverizó de forma ultrafina con anterioridad, como sucede en el Ejemplo 3.

25

**Ejemplo 5: Calcinación ácida con pulverización ultrafina y disolución del calcinado en un medio menos concentrado sin uso de SO<sub>2</sub>**

30

El calcinado usado en esta prueba es idéntico al producido en el Ejemplo 3.

Se introduce todo el calcinado en un reactor con agitación relleno con 239 ml de agua calentada a 90°C, es decir, una relación de agua/"mineral inicial" = 4,2. Se agita la suspensión espesa y se mantiene a una temperatura durante 1 hora. El potencial de oxidación/reducción es entonces de 1.200 mV Ag/AgCl. Se filtra la suspensión espesa. Se obtienen así los siguientes resultados:

35

Cantidad	Contenido	Fe	Th	Ce	Nb	Ta	Ti
14,6 g	Residuo sólido (%)	11,4%	0,09%	0,31%	4,5%	0,21%	3,9%
135 ml	Filtrado (g/l)	72	0,56	1,53	2,9	0,16	2,5
380 ml	Solución de lavado acuosa (g/l)	19	0,15	0,44	0,66	0,04	1,0

A continuación se proporcionan los rendimientos de la disolución:

40

Rendimientos de la disolución	Pérdida de masa	Fe	Th	Ce	Nb	Ta	Ti
Distribución líquido/(líquido + sólido)	74%	91%	91%	89%	50%	55%	56%

Los rendimientos de la disolución para los elementos combinados de la matriz (que incluye Fe), usando una relación de agua/mineral de 4,2, son comparables a los obtenidos durante el Ejemplo 3, usando una relación de agua/mineral

de 2,2.

En la disolución del niobio y el tantalio influye significativamente la relación de agua/mineral inicial durante la mezcla del producto calcinado con agua. En realidad se obtiene un rendimiento de disolución para el niobio del 50% con una relación de agua/mineral inicial de 4,2, mientras que se disuelve el 87% del niobio con una relación de agua/mineral inicial de 2,2, tal como se explica en el Ejemplo 3. El uso de una relación de agua/"mineral inicial" baja produce una concentración de hierro superior: 142 g/l de Fe en el Ejemplo 3 frente a 72 g/l de Fe en el Ejemplo 5. El Ejemplo 7, que se presenta más adelante, muestra que la adición de hierro sintético mejora sustancialmente los rendimientos de la disolución para niobio y tantalio.

10

### C- Calcínación ácida indirecta

Lixiviaciones atmosféricas

#### 15 **Ejemplo α: Lixiviación férrica a favor de corriente en presencia de una aportación de agente reductor (Figura 2A1)**

Se pulverizó mineral de pirocloro, de manera que se obtiene un tamaño de partícula correspondiente al paso a 106 micrómetros del 100% en peso. A continuación se ofrece el análisis del mineral:

20

Mineral	Fe	Mn	U	Th	Ce	La	Sc
Contenido	33,6%	3,8%	1.160 ppm	0,27%	0,99%	0,36%	170 ppm

Nb	Ta	Ti	P	Si
2,6%	1.030 ppm	2,4%	3,9%	0,9%

Se sometieron a solución espesa 500 g de mineral pulverizado en seco en un reactor con agitación con 566 g de agua calentada a 90°C. Se añaden 835 g de ácido sulfúrico al 98%, es decir, 1.600 kg de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/tonelada de mineral, a la suspensión espesa. El contenido inicial de sólidos es así del 26%. Se añade gradualmente SO<sub>2</sub> gaseoso a la suspensión espesa, de manera que se mantiene un potencial de 580 mV Ag/AgCl con el fin de elevar al máximo la disolución del manganeso.

25

Se agita la mezcla mecánicamente durante 24 h mientras se mantiene la temperatura a 90°C.

30

Se filtra la suspensión espesa y se lava la torta de filtración en el filtro con agua desmineralizada. Se obtienen así los siguientes resultados:

Cantidad	Contenido	Fe	Th	U	Ce	Nb	Ta	Ti
34,8 g	Residuo sólido (%)	7,1%	0,5%	70 ppm	1,61%	6,3%	0,4%	6,6%
500 ml	Filtrado (g/l)	67	0,58	0,43	0,22	4,5	0,2	2,7
790 ml	Solución de lavado acuosa (g/l)	32	0,29	0,21	0,30	2,0	0,01	1,2

35 Los rendimientos de la disolución se calculan con respecto a la distribución entre los líquidos (filtrado y solución de lavado acuosa) y el residuo sólido:

Rendimientos de la disolución	Pérdida de peso	Fe	Th	U	Ce	Nb	Ta	Ti
Distribución líquido/(líquido + sólido)	75%	92%	52%	89%	36%	35%	21%	30%

40 El uranio se disuelve a más del 80%. Aunque la lixiviación se lleva a cabo en condiciones de alta acidez (es decir, un contenido en sólidos inicial del 26% y una relación de ácido/mineral de 1.600 kg/t), y, al contrario de lo que se obtiene después de una calcínación ácida, los rendimientos de la disolución para niobio, tantalio y los elementos de tierras raras no supera el 35%. Podría mostrarse, mediante caracterización del residuo de lixiviación, que la fase de pirocloro no se destruye por lixiviación con ácido sulfúrico, incluso si se usa más ácido.

#### 45 **Ejemplo β: Lixiviación férrica a favor de corriente sin aportación de agente reductor (Figura 2A1)**

Se pulverizó mineral de pirocloro, de manera que se obtiene un tamaño de partícula correspondiente al paso a 630 micrómetros del 100% del peso. A continuación se ofrece el análisis del mineral:

Mineral	Fe	Mn	U	Th	Ce
Contenido	31,3%	3,4%	1.150 ppm	0,29%	0,73%

Nb	Ta	Ti	P	Si
2,8%	1.248 ppm	2,1%	3,7%	0,75%

5 Se someten a suspensión espesa 90,2 g de mineral pulverizado en seco en un reactor con agitación con 400 ml de agua calentada a 90°C. Se añaden a la suspensión espesa 94 g de ácido sulfúrico al 98%, es decir, 1.022 kg de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/tonelada de mineral. El contenido de sólido inicial es así del 15%. Se agita la mezcla mecánicamente durante 24 h mientras la temperatura se mantiene a 90°C.

10 Se filtra la suspensión espesa y se lava la torta de filtración en el filtro con agua desmineralizada. Se obtienen así los siguientes resultados:

Cantidad	Contenido	Fe	Th	U	Ce	Nb	Ta	Ti
38 g	Residuo sólido (%)	22,2%	-	1.213 ppm	1,13%	6,3%	2.440 ppm	-
255 ml	Filtrado (g/l)	48,7	0,16	0,14	0,19	0,31	0,047	0,41
5.400 ml	Solución de lavado acuosa (g/l)	0,35	-	0,0023	-	< 0,0005	< 0,0005	-

Los rendimientos de la disolución se calculan con respecto a la distribución entre los líquidos (filtrado y solución de lavado acuosa) y el residuo sólido:

15

Rendimientos de la disolución	Pérdida de peso	Fe	Th	U	Ce	Nb	Ta	Ti
Distribución líquido/(líquido + sólido)	58%	65%	16%*	54%	7%*	3,6%	14%	5,5%*

**\* Rendimientos de extracción a partir del análisis de los líquidos.**

20 La lixiviación se lleva a cabo en condiciones ácidas (es decir, un contenido en sólidos inicial del 15% y una relación de ácido/mineral de 1.022 kg/t) que son menos ácidas que las de la prueba  $\alpha$  anterior (es decir, un contenido de sólido inicial del 26% y una relación de ácido/mineral de 1.600 kg/t). Los rendimientos de extracción para los elementos de valor son, en consecuencia, limitados: 3,6% de Nb, 14% de Ta y 7% de Ce. Sólo se extrae cuantitativamente el uranio, en el 54%.

**Ejemplo  $\gamma$ : Lixiviación ferrosa a favor de corriente (Figura 2A2)**

25 Se pulverizan 151 g de mineral de pirocloro, de manera que se obtiene un tamaño de partícula de manera que el 100% de los granos pasan a través de un tamiz de 71 micrómetros.

El análisis del mineral es el siguiente:

	Fe	Al	Mn	Th	Ce	Nb	Ta	Ti
Composición del mineral	34,1%	4,2%	4,4%	0,26%	0,86%	2,6%	0,06%	2,3%

30

El mineral en seco se introduce en un reactor que contiene 623 g de agua destilada y 63,5 g de ácido sulfúrico al 96%, una cantidad de ácido necesaria para observar una relación de 400 kg de ácido por tonelada de mineral en seco. La suspensión espesa así obtenida tiene un contenido en sólidos del 18%.

35 Se añade SO<sub>2</sub> gaseoso, de manera que reduzca el potencial a 640 mV Ag/AgCl en los primeros minutos de la prueba. La velocidad de flujo del agente reductor seleccionado para esta prueba es de 3 Sl/h.

Se agita la mezcla mecánicamente a 90°C durante 6 horas, preferentemente usando una turbina que hace posible una buena difusión del gas, por ejemplo del tipo Rushton.

40

Al final de la prueba, se centrifuga la suspensión espesa y se recupera el lixiviado atmosférico. Se lava el depósito de centrifugado con una relación de peso de solución de lavado acuosa/peso de residuo húmedo de 10. Después de

un segundo centrifugado, se separa la solución de lavado acuosa y se seca el sólido en un horno a 105°C.

Se obtienen así los siguientes resultados:

	Fe	Al	Mn	Th	Ce	Nb	Ta	Ti
Residuo final (% p/p)	32,1%	4,9%	0,40%	0,37%	1,2%	3,9%	0,05%	3,3%
Lixiviado (g/l)	30	2,7	9,7	0,094	0,23	0,014	<0,01	0,12
Solución de lavado acuosa (g/l)	2,2	0,20	0,68	0,004	0,02	0,004	<0,01	0,003

5

Los rendimientos de la disolución, calculados con respecto a la distribución líquido/(líquido + sólido), son los siguientes:

	Fe	Al	Mn	Th	Ce	Nb	Ta	Ti
Rendimientos de distribución Liq/(Liq + Sol)	37%	25%	94%	13%	11%	0,3%	-	2,0%

10 La pérdida de peso durante esta lixiviación es 35%.

La lixiviación ferrosa a favor de corriente hace posible reducir del 85 al 90% del hierro disuelto en forma férrica en la forma ferrosa. La reducción del hierro férrico a hierro ferroso produce un precipitado de niobio y tantalio que se ha disuelto en el medio férrico (véase Ejemplo  $\alpha$ ), tal como se muestra por las bajas concentraciones encontradas en el filtrado, 14 mg/l de Nb y < 10 mg/l de Ta.

15

A continuación se obtiene un residuo más concentrado en niobio/tantalio/elementos de tierras raras que el mineral, residuo que puede tratarse, por ejemplo, mediante una calcinación ácida fase descrita en los ejemplos anteriores.

**20 Ejemplo 6: Lixiviación ferrosa y férrica a contracorriente (Figura 2B2)**

Se introducen 350 g de mineral en un reactor de vidrio de 2 l que contiene 945 g de agua destilada y 950 ml de filtrado de lixiviación férrica agresiva (con una concentración de  $H^+$  de 3,8 mol/l) reciclada después de la separación de líquido/sólido.

25

De esta forma, se obtiene una suspensión espesa con un contenido de sólido inicial del 13% que contiene 500 kg de ácido sulfúrico por tonelada de mineral tratada.

Se hace burbujear  $SO_2$  en la suspensión espesa y se disuelve mediante agitación mecánica con una turbina Rushton. Después de la reacción a 90°C durante 6 horas, se separa el residuo sólido del lixiviado atmosférico por centrifugado. Esta es así una prueba de la lixiviación ferrosa del tipo que se presenta en el Ejemplo  $\gamma$ .

30

Tras la conclusión de la lixiviación ferrosa, se obtiene una pérdida de peso del 31%, junto con los siguientes resultados:

35

Cantidades	Contenido	Fe	Al	Mn	Th	Ce	Nb
241 g	Residuo final (%p/p)	26,5%	4,9%	0,4%	0,27%	0,76%	3,2%
1.676 ml	Lixiviado (g/l)	26	14,8	2,4	1,5	4,3	0,23
3.821 ml	Solución de lavado acuosa (g/l)	5,7	3,3	0,56	0,35	1,54	0,056

Rendimientos de la disolución	Pérdida de peso	Fe	Al	Mn	Th	Ce	Nb
Distribución líquido/(líquido + sólido)	31%	59%	49%	90%	18%	11%	1,6%

Después del centrifugado la lixiviación ferrosa suspensión espesa, se recupera el filtrado con el fin de enviarlo en el procedimiento corriente abajo para extraer del mismo los metales de valor disueltos.

40

Por su parte, se introduce una parte del residuo (361 g, sin lavar) en un segundo reactor que contiene 82 g de agua destilada y 160 g de ácido, de manera que se observa un contenido en sólidos del 24% y una cantidad de ácido de 1.036 kg por tonelada de residuo de lixiviación ferrosa en seco. La fase de lixiviación férrica agresiva es la única fase en la que se introduce ácido concentrado puro.

45

La mezcla combinada se agita mecánicamente durante 6 horas y se mantiene a 90°C. La lixiviación tiene lugar sin SO<sub>2</sub>.

Tras la conclusión de la lixiviación férrica agresiva, se obtiene una pérdida de peso del 66%, junto con los siguientes resultados:

Cantidades	Contenido	Fe	Al	Mn	Th	Ce	Nb
49 g	Residuo final (%p/p)	11,5%	6,2%	0,8%	0,48%	2,0%	5,1%
183 ml	Filtrado (g/l)	155	15	4	0,66	1,28	5,0
363 ml	Solución de lavado acuosa (g/l)	16	1,37	0,54	0,06	0,16	0,31

Rendimientos de la disolución	Pérdida de peso	Fe	Al	Mn	Th	Ce	Nb
Distribución líquido/(líquido + sólido)	66%	77%	37%	59%	25%	15%	27%

La pérdida de peso global después de estas dos lixiviaciones es  $(1 - 31\%) \times (1 - 66\%) = 77\%$ , que es equivalente a la pérdida de peso obtenida después de una lixiviación férrica agresiva a favor de corriente.

Después de la separación de líquido/sólido, se recupera el filtrado con el fin de reciclarlo en la lixiviación ferrosa, mientras que el residuo (sin lavar) se calcina.

Debe observarse que estas dos lixiviaciones sucesivas hacen posible aumentar el contenido de niobio del sólido del 1,8%, el contenido inicial del mineral, al 3,2% en el residuo de lixiviación ferrosa y hasta el 5,1% en el residuo de lixiviación férrica que alimenta el horno de calcinación.

Contraejemplo 6: a. Calcinación ácida indirecta de un concentrado sin una fuente de hierro

20

b. Disolución del calcinado sin una fuente de hierro

Se concentraron los elementos de valor presentes en el mineral de pirocloro mediante una lixiviación a favor de corriente tal como se describe en el Ejemplo  $\alpha$ .

25

Después del lavado y el secado, se obtienen 78 g de residuo, cuyo análisis es el siguiente:

	Fe	Al	Mn	Th	Ce	Nb	Ta	Ti
Composición del residuo de lixiviación que se someterá a calcinación (% p/p)	9,9%	4,1%	1,2%	0,31%	1,6%	4,9%	0,19%	5,3%

La fase de lixiviación a favor de corriente ha hecho así posible aumentar el contenido de niobio del 2,4 al 5,0%.

30

Posteriormente se pulveriza el residuo, con el fin de obtener un tamaño de partícula de manera que el 100% de los granos pasa a través de un tamiz de 10 micrómetros, y a continuación se calcina como una mezcla con 121 g de ácido sulfúrico al 96% y 210 g de agua destilada, de manera que se observa una relación de ácido/material para calcinar de 1.500 kg/t y un contenido en sólidos del 26% para la suspensión espesa que participa en la calcinación.

35

La fracción molar de Fe/(Nb +Ta) en la carga en la calcinación es 3,3 mol/mol.

Después de calcinación a 300°C durante 4 horas, se obtienen 153 g de calcinado, producto que se introduce en un reactor con 155 g de agua destilada a 90°C; la relación de agua/"peso de residuo en la carga que se someterá a calcinación" es así igual a 2. La mezcla combinada se mantiene a 90°C y se agita mecánicamente durante 2 horas.

40

Después del centrifugado de la suspensión espesa y del lavado del depósito de centrifugado, se seca el residuo en un horno a 105°C.

Se obtiene así lo siguiente:

	Fe	Al	Mn	U	Th	Ce	Nb	Ta	Ti
Residuo final (% p/p)	1,7%	0,68%	0,16%	0,01%	0,12%	0,53%	6,2%	0,26%	4,6%
Filtrado (g/l)	26	15	2,4	0,25	1,5	4,3	0,23	0,012	8,1
Solución de lavado acuosa (g/l)	5,7	3,3	0,56	0,060	0,35	1,5	0,056	0,012	0,35

45

es decir, se obtienen los siguientes rendimientos de extracción (calculados con respecto al sólido):

	Fe	Al	Mn	U	Th	Ce	Nb	Ta	Ti
Rendimientos calculados con respecto a análisis de los sólidos	90%	90%	92%	92%	78%	81%	27%	21%	49%

Un filtrado que comprende sólo 26 g/l de hierro no permite disolver con eficacia el niobio y el tantalio (< 30%).

5

En cambio, el uranio y el cerio se disolvieron bien.

**Ejemplo 7: a. Calcinación ácida indirecta de un concentrado sin una fuente de hierro**

10 **b. Disolución del calcinado con una fuente de hierro (sales sintéticas)**

Los elementos de valor presentes en el mineral de pirocloro se concentraron mediante una lixiviación a favor de corriente tal como se describe en el Ejemplo  $\alpha$ .

15 Después de lavado y secado, se obtienen 115 g de residuo, cuyo análisis es el siguiente:

	Fe	Al	Mn	U	Th	Ce	Nb	Ta	Ti
Composición del residuo de lixiviación que se someterá a calcinación (% p/p)	9,1%	4,5%	0,84%	0,09%	0,49%	1,9%	5,1%	0,17%	6,3%

De forma análoga al Contraejemplo 6, posteriormente se pulveriza el residuo, con el fin de obtener un tamaño de partícula de manera que el 100% de los granos pasan a través de un tamiz de 10 micrómetros, y a continuación se calinan como una mezcla con 181 g de ácido al 96% y 321 g de agua destilada, de manera que se observa una relación de ácido/material para calcar de 1.510 kg/t y un contenido en sólidos del 19% para la suspensión espesa que toma parte en la calcinación. La fracción molar de Fe/(Nb +Ta) en la carga es 2,9 mol/mol.

20

Después de calcinación a 300°C durante 4 horas, se obtienen 243 g de calcinado, producto que se introduce en un reactor con 267 g de agua destilada a 90°C; la relación de agua/"peso de residuo en la carga en la calcinación" es así de 2,3. Se añaden también 118 g de sulfato férrico sintético Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> con el fin de observar una relación de sulfato férrico/residuo de lixiviación antes de calcinación = 1.000 kg/t. La mezcla combinada se mantiene a 90°C y se agita mecánicamente durante 2 horas. Después de centrifugado de la suspensión espesa y lavado del depósito de centrifugado, se seca el residuo en un horno a 105°C.

30

Se obtienen así los siguientes resultados:

	Fe	Al	Mn	U	Th	Ce	Nb	Ta	Ti
Residuo final (% p/p)	2,9%	0,57%	0,07%	0,0045%	0,05%	0,30%	4,4%	0,18%	3,9%
Filtrado (g/l)	87	12	2,3	0,24	1,2	4,3	9,5	0,35	12
Solución de lavado acuosa (g/l)	12	1,5	0,31	0,03	0,18	0,84	0,57	24	1,1

es decir, se obtienen los siguientes rendimientos de extracción (calculados con respecto a la distribución):

35

	Fe	Al	Mn	U	Th	Ce	Nb	Ta	Ti
Rendimientos calculados con respecto a la distribución Liq/(Liq+Sol)	96%	94%	96%	97%	95%	92%	58%	56%	67%

La calcinación ácida de un residuo de lixiviación a favor de corriente seguida por la disolución del calcinado en un medio férrico (hierro que se ha añadido después de la calcinación) hicieron posible duplicar los rendimientos de extracción para niobio y tantalio con respecto a una disolución del calcinado en agua (véase Contraejemplo 6). Los rendimientos de extracción para el uranio y el cerio también mejoraron (> 90%).

40

**Ejemplo 8: a. Calcinación ácida indirecta de un concentrado con una fuente de hierro (sales sintéticas)**

**b. Disolución del calcinado**

Se llevó a cabo una lixiviación a favor de corriente según el protocolo presentado en el Ejemplo  $\alpha$ .

El residuo obtenido (158 g) se lavó, se secó y a continuación se pulverizó de forma ultrafina, de manera que el 100% de los granos pasa a través de un tamiz de 10 micrómetros. A continuación se ofrece el análisis químico de este residuo:

	Fe	Al	Mn	Th	Ce	Nb	Ta	Ti
Composición del residuo de lixiviación que se someterá a calcinación (% p/p)	10,1%	3,9%	1,2%	0,48%	1,7%	4,0%	0,11%	4,9%

Posteriormente se mezcló este residuo en un crisol de porcelana con 248 g de ácido sulfúrico y 161 g de cristales de sulfato férrico  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , con el fin de observar relaciones respectivas de 1.500 y 1.000 kg por tonelada de residuo de lixiviación tratado. Las fracciones molares de  $\text{Fe}/(\text{Nb}+\text{Ta})$  y  $\text{PO}_4/(\text{Nb}+\text{Ta})$  en la carga son respectivamente de 16 mol/mol y 2,4 mol/mol.

Después de la adición de 190 g de agua destilada y de la homogenización de la mezcla combinada, se introduce el matraz en el horno de calcinación calentado a 300°C durante 4 horas.

A continuación se disuelve el calcinado resultante en 318 g de agua calentada a 90°C, durante 2 horas, en presencia de  $\text{SO}_2$ .

Los resultados obtenidos son los siguientes:

	Fe	Al	Mn	Th	Ce	Nb	Ta	Ti
Residuo final (% p/p)	1,8%	0,35%	0,04%	0,04%	0,32%	3,3%	0,15%	1,8%
Filtrado (g/l)	82	10	1,7	1,1	3,8	10	0,34	10
Solución de lavado acuosa (g/l)	7,6	0,92	0,17	0,12%	0,66	0,12	0,003	0,73

es decir, se obtienen los siguientes rendimientos de extracción (calculados con respecto a la distribución):

	Fe	Al	Mn	Th	Ce	Nb	Ta	Ti
Rendimientos calculados con respecto a la distribución Liq/(Liq+Sol)	98%	97%	98%	97%	93%	77%	71%	87%

La calcinación ácida de un residuo de lixiviación a favor de corriente en presencia de una fuente de hierro hace posible aumentar los rendimientos de extracción con respecto al Ejemplo 7, en el que la fuente de sulfato férrico se introduce durante la disolución del calcinado.

### 30 **Ejemplo 9: a. Calcinación ácida indirecta sin reciclado y sin pulverización**

#### b. Disolución del calcinado

Se trata un mineral de pirocloro mediante una lixiviación a favor de corriente atmosférica tal como se describe en el Ejemplo  $\alpha$ .

Al final de la lixiviación, se centrifuga la suspensión espesa, de manera que se recupera el filtrado (97 ml) y un depósito de centrifugado que comprende el residuo sólido (48,5 g) impregnado con un líquido que tiene la misma composición que el filtrado (213 ml). El contenido en sólidos del residuo impregnado es así del 12,4%. La cantidad de hierro total presente en el líquido de impregnación es entonces de 529 kg por tonelada de residuo de lixiviación en seco (es decir, 1.890 kg/t de sulfato férrico). Las fracciones molares de  $\text{Fe}/(\text{Nb}+\text{Ta})$  y  $\text{PO}_4/(\text{Nb}+\text{Ta})$  en la carga son respectivamente de 19 mol/mol y 5,5 mol/mol.

La composición del lixiviado es la siguiente:



	Fe	Al	Mn	U	Th	Ce	Nb	Ta	Ti
Composición del residuo de lixiviación que se someterá a calcinación (% p/p)	9,0%	4,7%	1,0%	0,08%	0,47%	2,0%	5,1%	0,20%	5,9%
Composición del líquido de impregnación de dicho residuo (g/l)	111	16	8,1	0,35	0,54	0,70	3,7	0,20	1,6

Se añaden 86 g de ácido sulfúrico concentrado al 96% y 21 g de agua destilada a este residuo impregnado en un crisol de porcelana, de manera que se obtiene una relación de ácido/material para calcinar de 1.697 kg/t y un contenido en sólidos del 10% para la suspensión espesa que toma parte en la calcinación.

Después de homogenización manual, se calcina la mezcla combinada a 300°C durante 4 horas.

Se disuelven 296 g del calcinado obtenido en 110 g de agua, es decir, en una relación de agua/"residuo inicial en la carga para calcinar" = 2,3, durante 2 horas, en presencia de SO<sub>2</sub>, a una temperatura constante de 90°C.

Después del centrifugado de la suspensión espesa y del lavado y después el secado del residuo, se obtienen 16,5 g de residuo de ataque, es decir, una pérdida de peso durante la calcinación del 66%, y 80 ml de filtrado. Las composiciones son las siguientes:

	Fe	Al	Mn	U	Th	Ce	Nb	Ta	Ti
Residuo final (% p/p)	2,0%	0,36%	0,35%	0,01%	0,06%	0,34%	1,1%	0,05%	1,3%
Filtrado (g/l)	139	21	19	0,53	1,5	4,7	14	0,52	14
Solución de lavado acuosa (g/l)	12	1,7	1,5	0,037	0,11	0,35	0,35	0,024	0,78

Los rendimientos de extracción, calculados con respecto a la distribución, son los siguientes:

	Fe	Al	Mn	U	Th	Ce	Nb	Ta	Ti
Rendimientos calculados con respecto a la distribución Liq/(Liq+Sol)	99%	99%	99%	98%	97%	95%	95%	94%	94%

La concentración de hierro de un lixiviado de calcinación es especialmente alta (139 g/l) y hace posible obtener una disolución excelente del niobio, el tantalio, el uranio y el cerio.

A continuación se mezclan los dos filtrados así obtenidos, que son el filtrado de lixiviación atmosférica y el filtrado de la disolución del calcinado, de manera que se obtiene una única corriente, que se someterá a tratamiento corriente abajo con el fin de recuperar el niobio, el tantalio, el uranio y los elementos de tierras raras.

La composición de la mezcla de los dos lixiviados es la siguiente:

	Fe	Al	Mn	U	Th	Ce	Nb	Ta	Ti
Mezcla de filtrados (g/l)	136	18	13	0,82	0,95	2,5	7,6	0,33	6,7

La calcinación indirecta hace posible conseguir rendimientos de extracción globales (lixiviación y calcinación) del 96% para el niobio, el 94% para el tantalio, el 99% para el uranio y 96% para el cerio.

#### **Ejemplo 10: a. Calcinación ácida indirecta sin reciclado y sin pulverización**

##### **b. Disolución del calcinado**

Se trata un mineral de pirocloro mediante una lixiviación ferrosa a favor de corriente atmosférica tal como se describe en el Ejemplo γ.

Al final de la lixiviación, se centrifuga la suspensión espesa, de manera que se recupera el filtrado (425 ml). Se lava el depósito de centrifugado mediante nueva suspensión espesa antes del centrifugado, de manera que se obtiene una solución de lavado acuosa y un residuo húmedo. El residuo húmedo se seca en un horno a 105°C.

La composición del lixiviado es la siguiente:

	Fe	Al	Mn	Th	Ce	Nb	Ta	Ti	H <sup>+</sup>
Composición del lixiviado atmosférico (g/l)	30	2,7	9,7	0,09	0,23	0,014	0,010	0,12	0,6 N

La composición del residuo que alimenta la calcinación es la siguiente:

	Fe	Al	Mn	Th	Ce	Nb	Ta	Ti
Composición del residuo de lixiviación que se someterá a calcinación (% p/p)	32%	4,9%	0,40%	0,37%	1,2%	3,4%	0,05%	3,32%

5

Se calcina el residuo en seco (71 g), de manera que se obtiene un calcinado; la fracción molar de Fe/(Nb +Ta) en la carga es 13 mol/mol. Posteriormente se toma el calcinado en agua, según el protocolo del Ejemplo 3.

Después de centrifugado de la suspensión espesa, se obtienen los siguientes resultados:

10

	Fe	Al	Mn	Th	Ce	Nb	Ta	Ti	H <sup>+</sup>
Residuo final (% p/p)	22%	0,66%	0,42%	0,17%	0,51%	5,7%	0,16%	5,5%	-
Lixiviado (g/l)	115	20	1,5	1,4	4,1	12,5	0,30	9,3	3,7 N
Solución de lavado acuosa (g/l)	3,6	0,65	0,054	0,044	0,17	0,01	0,01	0,14	-

En la siguiente tabla se muestran los rendimientos de extracción posteriores a la fase de calcinación, calculados con respecto a la distribución:

	Fe	Al	Mn	Th	Ce	Nb	Ta	Ti
Rendimientos calculados con respecto a la distribución Liq/(Liq+Sol)	82%	96%	75%	87%	88%	64%	62%	59%

15

Los rendimientos de extracción son menores que los presentados en el Ejemplo 9 ya que la concentración de Fe en la etapa de disolución es menor (115 g/l de Fe en lugar de 139 g/l de Fe) y la relación Fe/(Nb+Ta) durante la calcinación es menor. Además, la lixiviación realizada en el mineral es menos agresiva que la presentada en el Ejemplo 9, con el resultado de que la matriz no es atacada con la misma eficacia, lo que no facilita la fase de calcinación.

20

El lixiviado ferroso que se origina de la lixiviación atmosférica (que comprende esencialmente U y TR) puede mezclarse opcionalmente con un lixiviado de calcinación (que comprende Nb, Ta, U y TR) diluido dos veces con agua, de manera que se obtiene una única corriente que se someterá a tratamiento en el procedimiento corriente abajo. Debe observarse que, durante la dilución, no se observa precipitado de los elementos de valor; en particular, no se observa precipitado de niobio o tantalio.

25

La composición de la mezcla es la siguiente:

	Fe	Al	Mn	Th	Ce	Nb	Ta	Ti	H <sup>+</sup>
Mezcla de filtrados (g/l)	52	7,2	7,5	0,42	1,3	3,3	0,090	2,5	1,4 N

30

### **Ejemplo 11: a. Calcinación ácida indirecta sin reciclado y con pulverización**

#### **b. Disolución del calcinado**

35 Se trata un mineral de pirocloro mediante una lixiviación ferroso a favor de corriente atmosférica tal como se describe en el Ejemplo  $\gamma$ .

40 Al final de la lixiviación, se centrifuga la suspensión espesa, de manera que se recupera el filtrado (2.745 ml). El depósito de centrifugado se lava mediante nueva suspensión espesa, antes de volverse a centrifugar, de manera que se obtiene una solución de lavado acuosa y un residuo húmedo. El residuo húmedo se seca en un horno a 105°C.

Posteriormente se pulveriza el residuo de forma ultrafina, de manera que se obtiene un tamaño de partícula tal que el 100% de los granos pasa a través de un tamiz de 10 micrómetros. El análisis del residuo de lixiviación antes de

calcinación corresponde a:

	Fe	Al	Mn	Th	Ce	Nb	Ta	Ti
Composición del residuo de lixiviación que se someterá a calcinación (% p/p)	31%	5,3%	0,41%	0,29%	1,2%	3,3%	0,07%	0,31%

Se calcina el residuo en seco, de manera que se obtiene un calcinado que se toma en agua, según el protocolo del Ejemplo 3. La fracción molar de Fe/(Nb +Ta) en la carga en la calcinación es 15 mol/mol.

De esta forma, se obtienen los siguientes resultados:

	Fe	Al	Mn	Th	Ce	Nb	Ta	Ti
Residuo final (% p/p)	8,9%	0,97%	0,25%	0,10%	0,47%	4,0%	0,12%	0,39%
Filtrado (g/l)	123	23	1,5	0,33	3,5	12	0,33	10,2
Solución de lavado acuosa (g/l)	3,5	0,71	0,05	0,06	0,63	0,02	4,8	0,16

10 En la siguiente tabla se muestran los rendimientos de extracción posteriores a la fase de calcinación, calculados con respecto a la distribución:

	Fe	Al	Mn	Th	Ce	Nb	Ta	Ti
Rendimientos calculados con respecto a la distribución Liq/(Liq+Sol)	95%	97%	89%	86%	93%	79%	78%	97%

La fase de pulverización ultrafina ha hecho posible aumentar los rendimientos de extracción para el niobio y el tantalio en el 15% con respecto al Ejemplo 10.

El lixiviado ferroso que se origina en la lixiviación atmosférica puede mezclarse opcionalmente con un lixiviado de calcinación diluido en un factor de 1,8, de manera que se obtiene una única corriente que se someterá a tratamiento en el procedimiento corriente abajo.

20 Entonces, la composición de la mezcla es la siguiente:

	Fe	Al	Mn	Th	Ce	Nb	Ta	Ti
Mezcla de filtrados (g/l)	43	4,7	9,2	0,11	0,54	1,1	0,03	1,1

**Ejemplo 12: a. Calcinación ácida indirecta**

25 b. Disolución del calcinado

Después de una lixiviación ferrosa y férrica a contracorriente tal como se describe en el Ejemplo 8, se obtienen 219 g de un residuo sin lavar, que contiene 62 g de residuo en seco y 157 g de filtrado de lixiviación agresiva (es decir, 330 kg de sulfato férrico por tonelada de residuo de lixiviación en seco), producto que se introduce en un crisol de porcelana y a continuación se mezcla con 85 g de ácido sulfúrico concentrado (relación de 1.370 kg de ácido por tonelada de residuo en seco). La mezcla combinada se calcina a 300°C durante 4 horas con el fin de obtener un calcinado, que se disuelve en las condiciones descritas en el Ejemplo 8. La fracción molar de Fe/(Nb +Ta) en la carga en la calcinación es 15 mol/mol.

	Fe	Al	Mn	Th	Ce	Nb	Ta	Ti
Composición del residuo de lixiviación que se someterá a calcinación (% p/p)	11,3%	6,6%	0,56%	0,50%	2,0%	6,4%	0,17%	5,8%
Composición del líquido de impregnación (g/l)	59	4,0	1,6	0,17	0,36	1,7	0,061	0,86

Después de centrifugado de la suspensión espesa obtenida tras la conclusión de las 2 horas de disolución del calcinado, puede tratarse el filtrado férrico que comprende la mayoría de los elementos de valor con el fin de separar el niobio y el tantalio, antes de su reciclado al inicio de la lixiviación a contracorriente.

40 El residuo se lava mediante nueva suspensión espesa a temperatura ambiente durante 20 minutos. Los

rendimientos de extracción obtenidos son los siguientes:

<b>Cantidades</b>	<b>Contenido</b>	<b>Fe</b>	<b>Al</b>	<b>Th</b>	<b>Ce</b>	<b>Nb</b>	<b>Ta</b>
28 g	Residuo después de calcinación (%p/p)	5,2%	0,76%	0,10%	0,38%	4,2%	0,14%
117 ml	Filtrado (g/l)	118	42	2,5	11	30	0,61
138 ml	Solución de lavado acuosa (g/l)	15	5,9	0,35	1,7	3,2	0,047

<b>Rendimientos de la disolución</b>	<b>Pérdida de peso</b>	<b>Fe</b>	<b>Al</b>	<b>Th</b>	<b>Ce</b>	<b>Nb</b>	<b>Ta</b>
Distribución líquido/(líquido + sólido)	55%	92%	96%	92%	93%	77%	66%

- 5 La única salida de líquido de este ejemplo tiene lugar al final de la lixiviación ferrosa con una corriente ferrosa al 90% que comprende virtualmente todo el uranio y los elementos de tierras raras.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para la disolución de al menos un elemento elegido entre niobio y tantalio y de al menos otro elemento elegido entre uranio y elementos de tierras raras, ventajosamente para la disolución de niobio, tantalio, uranio y elementos de tierras raras, contenidos en un mineral o un concentrado de minerales, **caracterizado porque** comprende:
- la calcinación de un material, que comprende dichos elementos, de manera que este material se mezcla, en seco o en presencia de agua, con un agente de calcinación ácido con el fin de obtener un calcinado; consistiendo dicho material en dicho mineral o concentrado o habiéndose obtenido a partir de dicho mineral o dicho concentrado y proporcionando dicho agente de calcinación ácido para calcinación en un medio de sulfato; y
  - la disolución en una solución acuosa del calcinado obtenido con el fin de obtener una suspensión espesa, en la que la fracción líquida incluye hierro, en estado férrico, a una concentración de al menos 50 g/l, ventajosamente de al menos 70 g/l y muy ventajosamente de al menos 120 g/l.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el hierro presente en dicha suspensión espesa estaba presente en dicho calcinado y/o se añadió, al menos en parte, en forma líquida y/o sólida, a dicho calcinado.
3. El procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** la disolución del calcinado se lleva a cabo sin adición de ácido sulfúrico.
4. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la disolución del calcinado se lleva a cabo con adición de un agente reductor, tal como  $SO_2$ .
5. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la calcinación, una reacción sólido/líquido, es una calcinación ácida.
6. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la calcinación, una reacción gas/sólido, es una calcinación con sulfatación.
7. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** dicha calcinación se lleva a cabo en presencia de hierro, en forma férrica, presente ventajosamente en una fracción molar de  $Fe/(Nb + Ta)$  superior a 2, muy ventajosamente superior a 3,5 y preferentemente superior a 6; estando dicho hierro ya presente en el material que se someterá a calcinación y/o habiéndose añadido, al menos en parte, en forma líquida y/o sólida, a dicho material que se someterá a calcinación.
8. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** la calcinación se lleva a cabo en presencia de fosfato, presente ventajosamente en una fracción molar de  $PO_4/(Nb + Ta)$  superior a 2 y muy ventajosamente superior a 6; estando dicho fosfato ya presente en el material que se someterá a calcinación y/o habiéndose añadido, al menos en parte, en forma líquida y/o sólida, a dicho material que se someterá a calcinación.
9. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** comprende además, corriente arriba de dicha calcinación:
- un enriquecimiento físico y/o un tratamiento químico del mineral o el concentrado.
10. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** comprende además, corriente arriba de dicha calcinación:
- una lixiviación ácida, ventajosamente una lixiviación atmosférica con ácido sulfúrico; realizándose dicha lixiviación en un mineral o concentrado, opcionalmente enriquecida físicamente.
11. El procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado porque** comprende además, corriente arriba de la calcinación:
- A) una lixiviación, en una sola fase, a favor de corriente, en presencia de ácido sulfúrico, seguida por una separación

sólido/líquido que produce un lixiviado y un residuo de lixiviación que se someterá a calcinación; o

5 B) una lixiviación, en dos fases, en contracorriente, que comprende una primera fase de lixiviación, seguida por una separación sólido/líquido que produce un lixiviado y un primer residuo de lixiviación, y una segunda fase de lixiviación realizada en dicho primer residuo de lixiviación, en presencia de ácido sulfúrico, seguida por una separación sólido/líquido que produce un segundo residuo de lixiviación que se someterá a calcinación y un líquido que se reciclará ventajosamente en dicha primera fase de lixiviación.

10 12. El procedimiento según la reivindicación 10 u 11, **caracterizado porque** comprende además, corriente arriba de la calcinación:

15 A1) una lixiviación, en una sola fase, a favor de corriente, a un potencial superior a 500 mV Ag/AgCl y ventajosamente superior o igual a 600 mV Ag/AgCl, en presencia de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y opcionalmente de una aportación de al menos un agente reductor, seguida por una separación sólido/líquido que produce un lixiviado férrico y un residuo de lixiviación que se someterá a calcinación;

20 A2) una lixiviación, en una sola fase, a favor de corriente, a un potencial inferior a 500 mV Ag/AgCl y ventajosamente inferior o igual a 450 mV Ag/AgCl, en presencia de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y de al menos un agente reductor, seguida por una separación sólido/líquido que produce un lixiviado ferroso y un residuo de lixiviación enriquecido en niobio y/o tantalio que se someterá a calcinación;

25 B1) una lixiviación, en dos fases, en contracorriente, que comprende una primera fase de lixiviación, a un potencial superior a 500 mV Ag/AgCl y ventajosamente superior o igual a 600 mV Ag/AgCl, en presencia de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y opcionalmente de una aportación de al menos un agente reductor, seguida por una separación sólido/líquido que produce un lixiviado férrico y un primer residuo de lixiviación, y una segunda fase de lixiviación realizada en dicho primer residuo de lixiviación, a un potencial superior a 500 mV Ag/AgCl y ventajosamente superior o igual a 600 mV Ag/AgCl, en presencia de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y opcionalmente de una aportación de al menos un agente reductor, o a un potencial inferior a 500 mV Ag/AgCl y ventajosamente inferior o igual a 450 mV Ag/AgCl, en presencia de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y de al menos un agente reductor, seguida por una separación sólido/líquido que produce un segundo residuo de lixiviación que se someterá a calcinación y un líquido con acidez residual que se reciclará ventajosamente en dicha primera fase de lixiviación;

35 B2) una lixiviación, en dos fases, en contracorriente, que comprende una primera fase de lixiviación, a un potencial inferior a 500 mV Ag/AgCl y ventajosamente inferior a 450 mV Ag/AgCl, en presencia de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y de al menos un agente reductor, seguida por una separación sólido/líquido que produce un lixiviado ferroso y un primer residuo de lixiviación, y una segunda fase de lixiviación realizada en dicho primer residuo de lixiviación, a un potencial superior a 500 mV Ag/AgCl y ventajosamente superior o igual a 600 mV Ag/AgCl, en presencia de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y opcionalmente de una aportación de al menos un agente reductor, o a un potencial inferior a 500 mV Ag/AgCl y ventajosamente inferior o igual a 450 mV Ag/AgCl, en presencia de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y de al menos un agente reductor, seguida por una separación sólido/líquido que produce un segundo residuo de lixiviación enriquecido en niobio y/o tantalio que se someterá a calcinación y un líquido que se reciclará ventajosamente en dicha primera fase de lixiviación; reciclándose ventajosamente dicho líquido tal cual o después de separación, al menos parcial, a partir del niobio y/o el tantalio presente en la misma.

45 13. El procedimiento según la reivindicación 12, **caracterizado porque** dicha lixiviación es de tipo A2) o B2), ventajosamente de tipo B2).

50 14. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado porque** comprende además, corriente arriba de dicha calcinación:

- una pulverización ultrafina del material que se someterá a calcinación, para la producción de dicho material en un tamaño de partícula  $\leq 30 \mu\text{m}$ , ventajosamente  $\leq 15 \mu\text{m}$  y muy ventajosamente  $\leq 10 \mu\text{m}$ .

55 15. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado porque** comprende además, corriente abajo de dicha disolución:

- una separación sólido/líquido realizada directamente en la suspensión espesa o después de una fase adicional de dilución de dicha suspensión espesa por un factor limitado, ventajosamente  $\leq 5$ , con el fin de evitar el precipitado de los elementos disueltos; produciendo dicha separación sólido/líquido un residuo de ataque sólido y un lixiviado de

calcinación que incluye dichos elementos disueltos.

16. El procedimiento según la reivindicación 15, **caracterizado porque** comprende además, corriente abajo de dicha disolución:

5

- la separación del niobio y/o el tantalio a partir de dicho lixiviado de calcinación y ventajosamente el reciclado de dicho lixiviado, del que se separó dicho niobio y/o tantalio, opcionalmente diluido, para la implementación de una lixiviación atmosférica con ácido sulfúrico según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13.

10 17. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 16, **caracterizado porque** comprende:

- una lixiviación de tipo A1, A2, B1 o B2 según la reivindicación 12 y la recuperación de un lixiviado y de un residuo de lixiviación;

15

- una pulverización ultrafina opcional de dicho residuo de lixiviación;

- la calcinación de dicho residuo de lixiviación opcionalmente pulverizado;

20 - la disolución del calcinado obtenido tras la conclusión de dicha calcinación, con el fin de obtener una suspensión espesa;

- una separación de líquido/sólido, realizada directamente en dicha suspensión espesa o en dicha suspensión espesa diluida por un factor limitado, que produce un residuo de ataque sólido y un lixiviado de calcinación que

25

incluye los elementos deseados;

- la separación del niobio y/o el tantalio a partir de dicho lixiviado de calcinación y el reciclado del lixiviado, a partir del cual se separó previamente dicho niobio y/o tantalio, que está diluido opcionalmente, para la implementación de dicha lixiviación.

30

18. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 16, **caracterizado porque** comprende:

35 - un desenlodado de un mineral o concentrado de minerales, que está opcionalmente enriquecido físicamente, para la recuperación, por una parte, de limos que incluyen hierro y, por otra parte, del mineral o el concentrado desenlodado;

40 - una lixiviación de tipo A1, A2, B1 o B2 según la reivindicación 12 realizada en dicho mineral o concentrado desenlodado, opcionalmente con adición de una parte de los limos recuperados en la etapa 1 anterior, y la recuperación de un lixiviado y de un residuo de lixiviación;

- una pulverización ultrafina opcional del residuo de lixiviación;

45 - la calcinación de dicho residuo de lixiviación opcionalmente pulverizado, realizada con adición de hierro por medio de otra parte de los limos recuperados en la etapa 1 anterior;

- la disolución del calcinado obtenido tras la conclusión de dicha calcinación, con el fin de obtener una suspensión espesa;

50 - una separación de líquido/sólido, realizada directamente en dicha suspensión espesa o en dicha suspensión espesa diluida por un factor limitado, que produce un residuo de ataque y un lixiviado de calcinación que incluye los elementos deseados;

55 - la separación del niobio y/o el tantalio a partir de dicho lixiviado de calcinación y el reciclado de dicho lixiviado de calcinación, a partir del cual se separó anteriormente dicho niobio y tantalio, que está diluido opcionalmente, para la implementación de dicha lixiviación.

19. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, **caracterizado porque** se lleva a cabo con un mineral o concentrado de minerales; eligiéndose el mineral en cuestión elegido entre los minerales de los grupos pirocloro, euxenita, samarskita, perovskita y fergusonita y mezclas de los mismos.

20. Un procedimiento para la recuperación de al menos un elemento elegido entre niobio y tantalio y de al menos otro elemento elegido entre uranio y los elementos de tierras raras, ventajosamente para la recuperación de niobio, tantalio, uranio y elementos de tierras raras, presente en un mineral o un concentrado de minerales, **5 caracterizado porque** comprende:

- la disolución de dichos elementos según el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19; y
- la separación de dichos elementos.



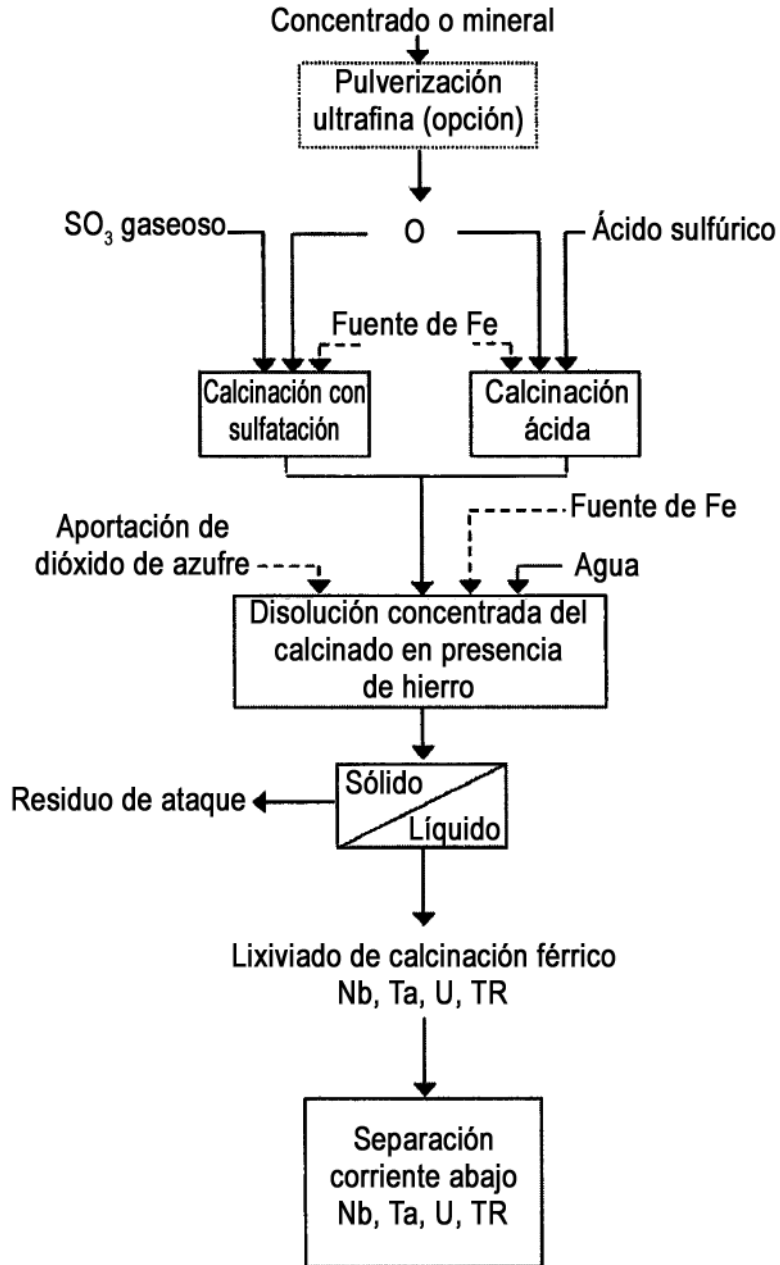


FIG.1



FIG.2A1

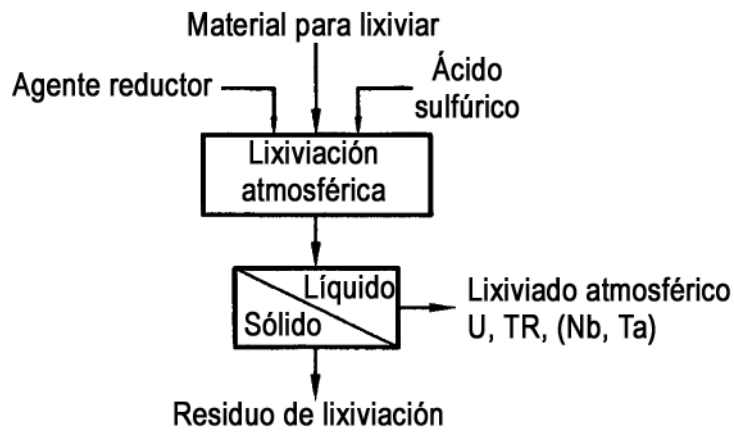


FIG.2A2

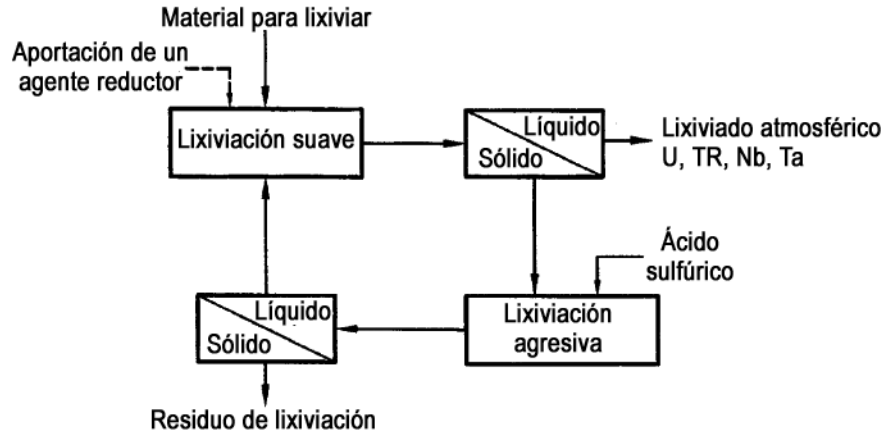


FIG.2B1

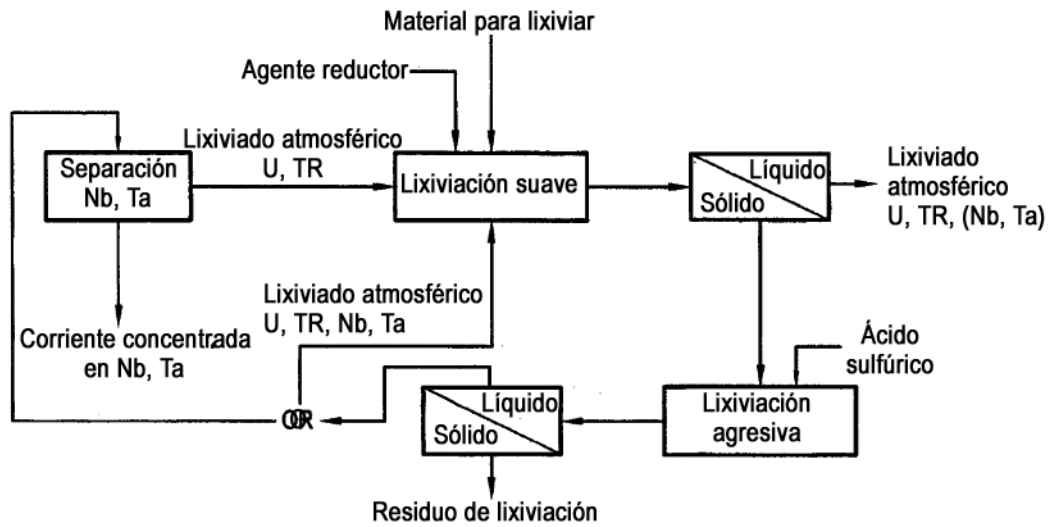


FIG.2B2

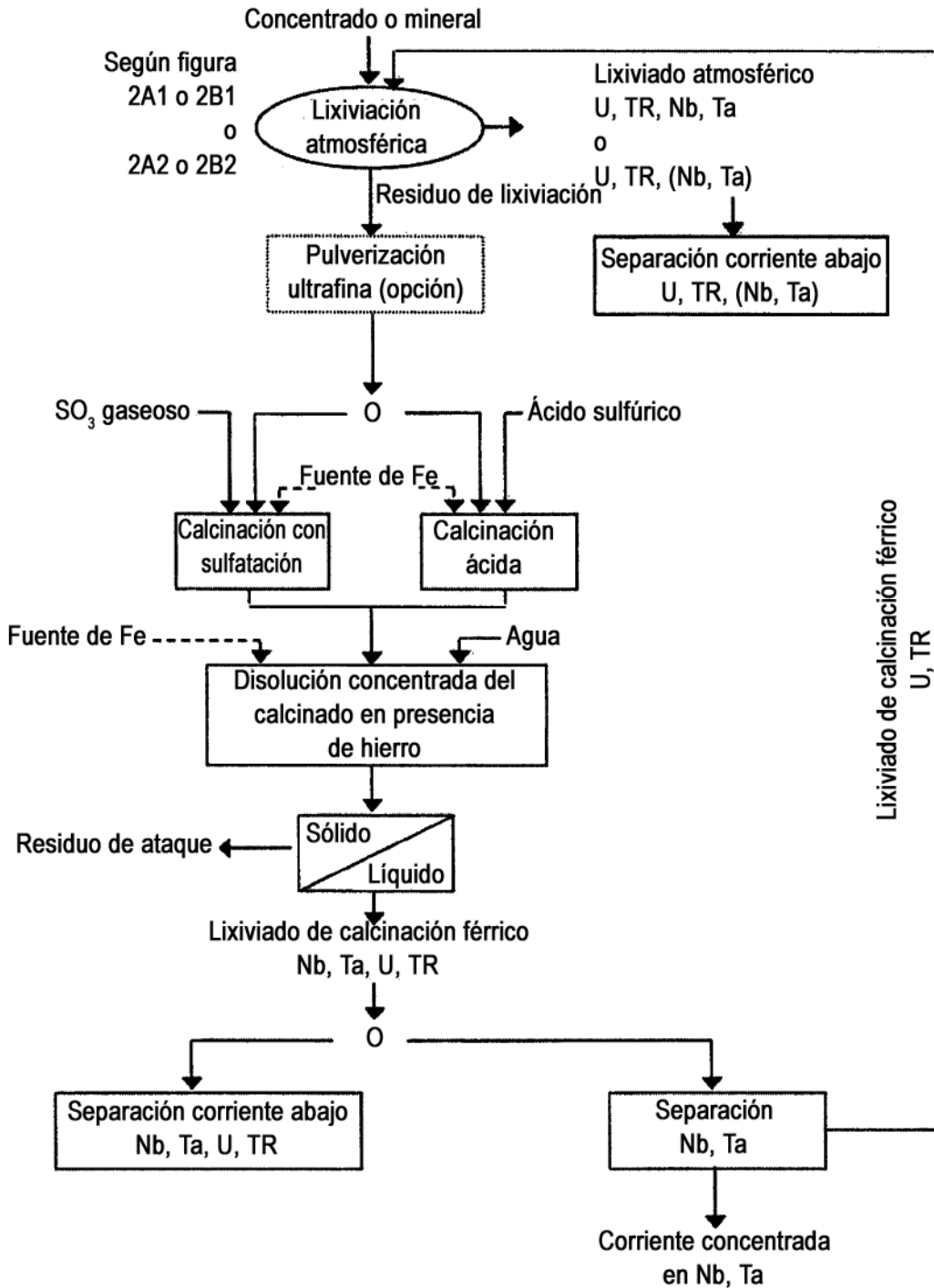


FIG.3

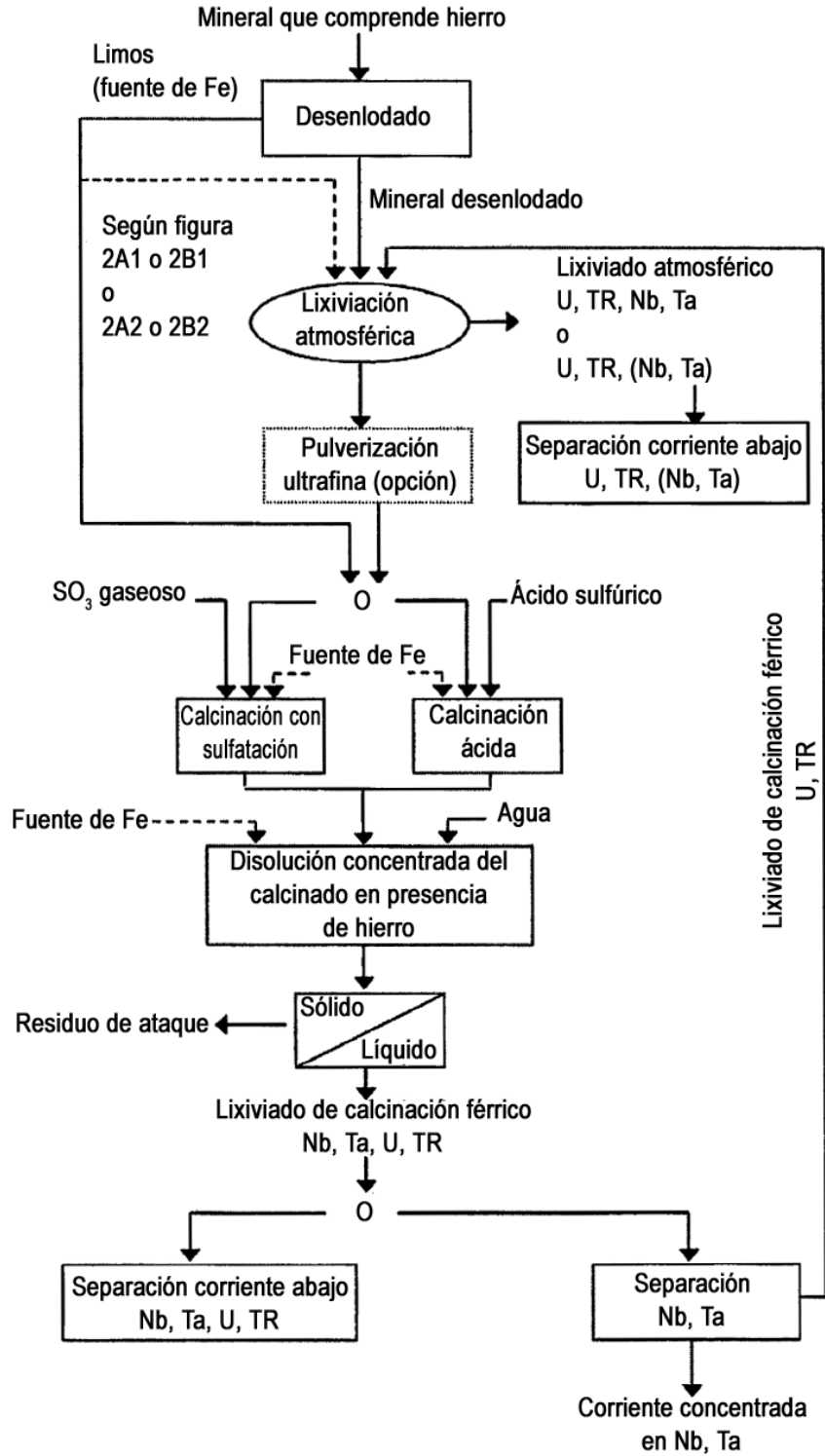


FIG.4