



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 341 860**

51 Int. Cl.:  
**C22B 26/10** (2006.01)  
**C22B 1/06** (2006.01)  
**C01D 17/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04752914 .4**  
96 Fecha de presentación : **21.05.2004**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1639144**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.03.2006**

54 Título: **Método de recuperación de al menos un elemento metálico como cesio de una mena.**

30 Prioridad: **23.05.2003 US 444930**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**29.06.2010**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**29.06.2010**

73 Titular/es: **CABOT CORPORATION**  
**Two Seaport Lane, Suite 1300**  
**Boston, Massachusetts 02210-2019, US**

72 Inventor/es: **Bakke, Bart, F. y**  
**Madden, David**

74 Agente:  
**Gómez-Acebo y Duque de Estrada, Ignacio**

ES 2 341 860 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).

# ES 2 341 860 T3

## DESCRIPCIÓN

Método de recuperación de al menos un elemento metálico como cesio de una mena.

5 La presente invención se refiere a métodos para recuperar cesio y/o rubidio de una mena.

Los procesos para la recuperación de cesio (Cs) a partir de polucita y otros minerales que contienen cesio han sido revisados por J. J. Kennedy en Chemical Reviews, Vol. 23 (1938), páginas 157-163. Los desarrollos técnicos más recientes han sido resumidos por R. A. Heindl, Bureau of Mines Bulletin 650, "Mineral Facts and Problems" (1970 ed.), páginas 527-534. En un proceso que ha experimentado un desarrollo considerable para uso comercial, la mena de polucita molida, se lixivia con ácido sulfúrico fuerte para obtener un alumbre de cesio que contiene un extracto, que se recupera por cristalización para procesamiento adicional. El proceso de alumbre de cesio se ha considerado un proceso tradicional para recuperar cesio a partir de polucita. Sin embargo, se han propuesto otros procesos de recuperación, como se describe en las citas anteriores. La primera etapa en la mayoría de dichos procesos es un lixiviado ácido de la polucita para obtener cesio como una sal soluble en una mezcla con otras sales metálicas. Dicha extracción con ácido ocurre fácilmente con diversos ácidos fuertes, incluyendo no sólo ácido sulfúrico, sino también ácidos bromhídrico y clorhídrico.

Como ya se ha mencionado, cuando se usa ácido sulfúrico para la etapa de digestión, el cesio puede recuperarse en forma de alumbre de cesio, expresado como  $\text{CsAl}(\text{SO}_4)12\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{Cs}_2\text{SO}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ . Los procesos para la purificación adicional del cesio partiendo de un alumbre de cesio se describen en las Patentes de Estados Unidos N° 4.469.670 y 4.466.950. Cuando se usa ácido bromhídrico, el bromuro de aluminio puede retirarse en primer lugar mediante extracciones con alcohol isopropílico y, posteriormente, los bromuros de metal alcalino mixtos se recuperan y se tratan en un extractor para obtener una solución de tribromuro de cesio que, tras la evaporación, produce bromuro de cesio.

Cuando el ácido clorhídrico es el extractante, el cesio puede precipitarse por adición de cloruro de antimonio para formar un cloruro de antimonio precipitado ( $\text{CsSbCl}_6$ ), que puede separarse y descomponerse en agua para formar cloruro de cesio y un compuesto de antimonio soluble en agua. El cloruro de cesio puede hacerse reaccionar después con ácido perclórico para producir cristales de perclorato de cesio, que pueden recubrirse y después descomponerse para obtener cloruro de cesio como el producto final. (Véase la Patente de Estados Unidos N° 2.808.313).

El documento US-A-4.597.955 se refiere a un método de recuperación de cesio a partir de un mineral que contiene cesio tratando el mineral con cloruro de calcio, cloruro sódico, carbonato sódico u óxido de calcio a temperaturas de 700 a 800°C. De acuerdo con el documento US-A-3.207.571, el alumbre de cesio se trata con hidróxido de calcio en un medio acuoso.

Aunque los procesos descritos anteriormente son capaces de producir sulfato de cesio, bromuro de cesio y cloruro de cesio, los procesos anteriores no son capaces de producir rendimientos de extracción cercanos al 100% de una mena de bajo contenido. Adicionalmente, estos procesos han demostrado ser difíciles y caros para aplicación comercial. Por lo tanto, ha habido una necesidad reconocida de un proceso mejorado para recuperar cesio a partir de polucita en una forma altamente purificada. La necesidad de dicha mejora del proceso se ha enfatizado en los últimos años por el uso en aumento de cesio y compuestos de cesio y por la expansión proyectada de estos usos en aplicaciones anticipadas. (Véase Heindl, citado anteriormente, páginas 528-532).

Una característica de la presente invención es eliminar o reducir la necesidad del uso de ácidos cuando se recupera cesio y/o rubidio de una mena. Particularmente, una característica de la presente invención es recuperar preferiblemente aproximadamente el 100% de cesio y/o rubidio, incluyendo una extracción excelente desde una mena de bajo contenido. Otra característica de la presente invención es recuperar el cesio y/o rubidio de la mena haciendo reaccionar la mena u otro material con al menos una sal. Especialmente la presente invención se refiere a

(1) un método para recuperar cesio y/o rubidio de una mena, que comprende:

hacer reaccionar dicha mena con al menos una sal sulfato capaz de recuperar al menos una parte de dicho cesio y/o rubidio de dicha mena para formar un producto de reacción que incluye dicho cesio y/o rubidio;

disolver al menos una parte de dicho producto de reacción en un disolvente para formar una solución y, opcionalmente, concentrar dicha solución, y

recuperar dicho cesio y/o rubidio de dicho producto de reacción;

en el que dicho producto de reacción se forma por al menos una reacción inducida por calor, que ocurre a una temperatura de al menos 500°C, de manera que ocurre al menos un intercambio parcial de ión metálico entre dicha mena y dicha al menos una sal sulfato.

(2) el método de (1), en el que dicha mena comprende una mena basada en silicato;

(3) el método de (1), en el que dicha mena comprende una mena basada en aluminosilicato;

## ES 2 341 860 T3

- (4) el método de (1), en el que dicha mena está presente con un tamaño de aproximadamente malla -200 o menor;
- 5 (5) el método de (1), en el que dicha al menos una sal está presente en forma de polvo;
- (6) el método de (1), en el que dicha al menos una sal está presente con un tamaño de aproximadamente malla -200 o menor;
- 10 (7) el método de (1), en el que dicha sal está en contacto íntimo con dicho mena;
- (8) el método de (1), en el que dicha mena y dicha al menos una sal tienen una proporción en peso de dicha mena a dicha sal de aproximadamente 15:85 a 85:15;
- 15 (9) el método de (1), en el que dicho producto de reacción se forma mediante una combinación de una reacción inducida por presión y una reacción inducida por calor;
- (10) el método de (1), en el que dicha mena y dicha al menos una sal se mezclan juntas y se calientan a una temperatura de aproximadamente 500°C a aproximadamente 1650°C;
- 20 (11) el método de (1), que comprende adicionalmente triturar al menos una parte de dicho producto de reacción para formar un material triturado antes de recuperar dicho al menos un elemento metálico;
- (12) el método de (1), en el que dicha solución comprende  $(\text{Li,Cs})_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $(\text{Li,Cs,Rb})_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{Cs,Rb})_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Rb}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ , o  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ ;
- 25 (13) el método de (1), en el que dicho material triturado se lixivia en una solución acuosa para formar una solución de sulfato;
- (14) el método de (1), que comprende adicionalmente recuperar dicho cesio y/o rubidio en forma de un compuesto de sulfato soluble;
- 30 (15) el método de (1), que comprende adicionalmente calentar a ebullición dicha solución para concentrar dicha solución;
- 35 (16) el método de (1), que comprende adicionalmente poner en contacto al menos una fuente de carbonato soluble con dicha solución y, opcionalmente, al menos una base;
- (17) el método de (16), en el que dicha al menos una fuente de carbonato es un gas;
- 40 (18) el método de (1), que comprende adicionalmente añadir al menos una base a dicha mena y dicha al menos una sal sulfato;
- (19) el método de (18), en el que dicha base es  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaO}$ , carbonato de calcio o combinaciones de los mismos; y
- 45 (20) el método de (1), que comprende adicionalmente realizar un proceso de separación sólido/líquido en dicha solución para retirar el material de la ganga. La presente invención se refiere adicionalmente a
- (21) el método de (1), que comprende:
- 50 hacer reaccionar dicha mena u otro material con al menos una sal sulfato capaz de recuperar al menos una parte de dicho cesio y/o rubidio de dicha mena para formar un producto de reacción que incluye dicho cesio y/o rubidio,
- 55 triturar dicho producto de reacción para formar un material triturado, en el que dicho material triturado comprende dicho cesio y/o rubidio,
- disolver al menos una parte de dicho material triturado en un disolvente para formar una solución y, opcionalmente, concentrar dicha solución; y
- 60 recuperar dicho cesio y/o rubidio de dicha solución;
- (22) el método de (21), en el que dicha mena contiene cesio, en el que dicha al menos una sal es  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  y en el que dicho disolvente es agua;
- 65 (23) el método de (22), en el que dicha al menos una reacción inducida por calor ocurre a una temperatura de aproximadamente 1100°C a aproximadamente 1300°C;

## ES 2 341 860 T3

- (24) el método de (21), que comprende adicionalmente añadir  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaO}$ , carbonato de calcio o combinaciones de los mismos a dicha solución o mezcla de dicha mena y dicha al menos una sal sulfato;
- 5 (25) el método de (21), que comprende adicionalmente poner en contacto al menos una fuente de carbonato soluble con dicha solución y, opcionalmente, al menos una base;
- (26) el método de (21), en el que dicha mena contiene cesio, en el que dicha al menos una sal es  $\text{CaSO}_4$  y en el que dicho disolvente es agua;
- 10 (27) el método de (26), en el que dicha al menos una reacción inducida por calor ocurre a una temperatura de aproximadamente  $1200^\circ\text{C}$  a aproximadamente  $1650^\circ\text{C}$ ;
- (28) el método de (21), que comprende adicionalmente añadir  $\text{CaO}$  a dicha solución o mezcla de dicha mena y dicha al menos una sal sulfato, en el que dicha mena contiene cesio, en el que dicha al menos una sal es  $\text{CaSO}_4$ , y en el que dicho disolvente es agua;
- 15 (29) el método de (28), en el que dicha reacción inducida por calor ocurre a una temperatura de aproximadamente  $1000^\circ\text{C}$  a aproximadamente  $1300^\circ\text{C}$ ;
- 20 (30) el método de (1), en el que dicha mena es una mena de bajo contenido;
- (31) el método de (21), en el que dicha mena es una mena de bajo contenido;
- (32) el método de (1), en el que dicha mena y dicha al menos una sal sulfato se muelen en húmedo;
- 25 (33) el método de (21), en el que dicha mena y dicha al menos una sal sulfato se muelen en húmedo;
- (34) el método de (21), para recuperar rubidio o cesio y rubidio, en el que dicha mena contiene cesio, en el que dicha al menos una sal es  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  y en el que dicho disolvente es agua;
- 30 (35) el método de (21), para recuperar rubidio o cesio y rubidio, en el que dicha mena contiene cesio, en el que dicha al menos una sal es  $\text{CaSO}_4$  y en el que dicho disolvente es agua;
- 35 (36) el método de (21), para recuperar rubidio o cesio y rubidio, que comprende adicionalmente añadir  $\text{CaO}$  a dicha solución o mezcla de dicha mena y dicha al menos una sal sulfato, en el que dicha mena contiene cesio, en el que dicha al menos una sal es  $\text{CaSO}_4$  y en el que dicho disolvente es agua;
- (37) el método de (1), para recuperar rubidio o cesio y rubidio;
- 40 (38) el método de (21), en el que dicho producto de reacción se forma por una combinación de una reacción inducida por presión y una reacción inducida por calor;
- (39) el método de (21), en el que dicha mena comprende  $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ ;
- 45 (40) el método de (21), en el que dicha al menos una sal sulfato es un sulfato del Grupo II;
- (41) el método de (40), en el que dicho sulfato del Grupo II es sulfato de Mg, Ca, Sr, Ba o cualquier combinación de los mismos;
- 50 (42) el método de (1), en el que dicha al menos una sal sulfato es un sulfato del Grupo II;
- (43) el método de (42), en el que dicho sulfato del Grupo II es un sulfato de Mg, Ca, Sr, Ba o cualquier combinación de los mismos;
- 55 (44) el método de (18), en el que dicha base comprende carbonatos, hidróxidos, óxidos de Mg, Ca, Sr, Ba o cualquier combinación de los mismos;
- (45) el método de (21), que comprende adicionalmente añadir carbonatos, hidróxidos, óxidos de Mg, Ca, Sr, Ba o cualquier combinación de los mismos a dicha solución o mezcla de dicha mena y dicha al menos una sal sulfato;
- 60 (46) el método de (12), que comprende adicionalmente añadir agua a dicho  $\text{Cs}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$  para formar la solución de  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$  y un subproducto;
- 65 (47) el método de (46), en el que dicho subproducto comprende una harina de cemento o un material agregado;
- (48) el método de (46), en el que dicho subproducto comprende aluminosilicato de Ca;

## ES 2 341 860 T3

- (49) el método de (12), que comprende adicionalmente añadir agua a dicho  $(\text{Cs,Rb})_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$  para formar una solución de  $(\text{Cs,Rb})_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$  y un subproducto;
- 5 (50) el método de (49), en el que dicho subproducto comprende una harina de cemento o un material agregado;
- (51) el método de (49), en el que dicho subproducto comprende aluminosilicato de Ca;
- (52) el método de (18), en el que dicha base comprende al menos un carbonato hidróxido, óxido del Grupo II o combinaciones de los mismos;
- 10 (53) el método de (21), que comprende adicionalmente añadir carbonatos hidróxidos, óxidos de Li, Na, K, Rb, Cs o cualquier combinación de los mismos a dicha solución o mezcla de dicha mena y dicha al menos una sal sulfato;
- 15 (54) el método de (12), que comprende adicionalmente añadir agua a dicho  $(\text{Cs,Li})_2\text{SO}_4$  para formar una solución de  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{LiSO}_4$  y un subproducto;
- (55) el método de (54), en el que dicho subproducto comprende espodumeno o petalita;
- 20 (56) el método de (54), en el que dicho subproducto comprende aluminosilicato enriquecido con Li;
- (57) el método de (12), que comprende adicionalmente añadir agua a dicho  $(\text{Cs,Rb,Li})_2\text{SO}_4$  para formar una solución de  $(\text{Cs,Rb})_2\text{SO}_4$ ,  $\text{LiSO}_4$  y un subproducto;
- 25 (58) el método de (57), en el que dicho subproducto comprende una harina de cemento o un material agregado; y
- (59) el método de (57) en el que dicho subproducto comprende aluminosilicato enriquecido con Li.

30 Las características y ventajas adicionales de la presente invención se expondrán en parte en la descripción que sigue y en parte serán evidentes a partir de la descripción o pueden aprenderse mediante la práctica de la presente invención. Los objetivos y otras ventajas de la presente invención pueden realizarse y obtenerse mediante los elementos y combinaciones indicados particularmente en la descripción escrita de las reivindicaciones.

35 Para conseguir estas y otras ventajas, y de acuerdo con los propósitos de la presente invención como se realiza y describe ampliamente en este documento, la presente invención se refiere a un método para recuperar cesio y/o rubidio de una mena, haciendo reaccionar la mena con al menos una sal sulfato como se describe en las reivindicaciones 1 a 17.

40 Debe entenderse que tanto la descripción general anterior como la siguiente descripción detallada son únicamente ejemplares y explicativas, y pretenden proporcionar una explicación adicional de la presente invención como se reivindica.

45 Las figuras adjuntas que se incorporan y constituyen una parte de esta solicitud, ilustran diversos aspectos de la presente invención y, junto con la descripción, sirven para explicar los principios de la presente invención.

La Figura 1 es un diagrama de bloques de flujo de proceso de una realización preferida para recuperación de Cs usando sulfato de litio mediante la formación de clínquer a aproximadamente  $1100^\circ\text{C}$ ;

50 La Figura 2 es un diagrama de bloques de flujo de proceso de una realización preferida usando una mezcla polucita/CaO/CaSO<sub>4</sub> mediante la formación clínquer de aproximadamente  $1100^\circ\text{C}$  a aproximadamente  $1150^\circ\text{C}$ ;

55 La Figura 3 es diagrama de bloques de flujo de proceso de una realización preferida usando una mezcla de polucita/CaO/CaSO<sub>4</sub>, en la que el material de partida en polvo mixto se muele en molino de bolas con agua;

La Figura 4 es un gráfico del porcentaje en peso de extracción de cesio a partir de polucita cuando se calienta la polucita y el sulfato de litio a aproximadamente  $1300^\circ\text{C}$ ;

60 La Figura 5 es un gráfico del porcentaje en peso de la extracción de cesio a partir de polucita cuando se calienta la polucita y el sulfato de litio a aproximadamente  $1100^\circ\text{C}$ ;

La Figura 6 es una representación de XRD para el residuo en el filtro después de lixiviar clínquer Ca-25 de polucita de malla -200 que se ha calentado durante cuarenta y cinco minutos a  $1150^\circ\text{C}$ ;

65 La Figura 7 es la representación de XRD obtenida para Ca-25 después de 30 minutos de fusión para formar clínquer a  $1000^\circ\text{C}$ ;

## ES 2 341 860 T3

La Figura 8 es la representación de XRD obtenida para Ca-25 después de 30 minutos de fusión para formar clínquer a 1200°C;

La Figura 9 es un gráfico de las concentraciones de Cs y Rb en la fase de sulfato frente a la composición del material de partida, después de 30 minutos de tratamiento térmico a 1300°C; y

La Figura 10 es un gráfico de las concentraciones de Cs y Rb en la fase de sulfato frente a la composición del material de partida después de 30 minutos de tratamiento térmico a 1100°C.

La presente invención puede entenderse mejor con referencia a las figuras adjuntas. Las figuras pretenden ilustrar realizaciones ejemplares de la presente invención sin limitar el alcance de la invención.

### Descripción detallada de la presente invención

La mena de partida usada en la presente invención puede ser cualquier mena que contenga cesio y/o rubidio. Preferiblemente, la mena incluye cesio, tal como polucita (una mena de aluminosilicato de cesio con la fórmula preferida  $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ ). En la mayoría de los casos, la mena de aluminosilicatos de cesio incluye también rubidio. Un ejemplo de un análisis de una mena que tiene tanto cesio como rubidio es (% en peso):  $\text{Cs}_2\text{O}$ , 15,6;  $\text{Rb}_2\text{O}$ , 0,8;  $\text{Li}_2\text{O}$ , 1,0;  $\text{Na}_2\text{O}$ , 1,3;  $\text{K}_2\text{O}$ , 1,2;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 15,9;  $\text{SiO}_2$ , 56,2; otros componentes, 8,0. Otra mena puede tener porcentajes variables para cada uno de estos óxidos y, de hecho, puede variar mucho respecto a estos números. La mena puede ser una mena de bajo contenido. Una mena de bajo contenido incluye menos del 8-10% en peso de  $\text{Cs}_2\text{O}$ , tal como aproximadamente el 5,82% en peso de  $\text{Cs}_2\text{O}$ .

La mena de partida en la invención reivindicada puede ser de cualquier forma o tamaño. Preferiblemente, la mena está en forma de un polvo o una pluralidad de partículas. Los ejemplos de dicha mena de partida preferida en polvo incluyen aquellos en los que al menos aproximadamente el 80% de los polvos son de malla aproximadamente -200, y, más preferiblemente, que tienen tamaños de malla de aproximadamente -200.

La sal de partida usada en la invención reivindicada es una sal sulfato. Preferiblemente, la sal sulfato de la presente invención es una sal sulfato de los Grupos I o Ia y II o IIb de la Tabla Periódica de los Elementos, tal como por ejemplo, sulfatos de Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba o cualquier combinación de los mismos. Los ejemplos específicos de las sales sulfato preferidas que están disponibles en el mercado son sal sulfato de litio y sal sulfato de calcio. En la realización preferida, la fuente de sal sulfato de litio o sal sulfato de calcio puede ser cualquier fuente que contenga sal sulfato de litio o sal sulfato de calcio. Por ejemplo, una fuente de sulfato de calcio puede ser cualquier material que tenga sulfato de calcio ( $\text{CaSO}_4$ ), incluyendo yeso de París ( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ) o yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

La sal de partida usada en la presente invención puede ser de cualquier forma o tamaño. Preferiblemente, la sal está en una forma que es capaz de entrar en contacto íntimo con la mena. La sal puede estar en forma de polvo o una pluralidad de partículas o en forma de solución. Los ejemplos de dichos polvos de sal de partida preferidos incluyen aquellos en los que al menos aproximadamente el 80% de los polvos son de malla aproximadamente -200 y, más preferiblemente, que tienen tamaños de malla de aproximadamente malla -200.

El disolvente usado para los propósitos de la invención reivindicada puede ser cualquier disolvente capaz de disolver el producto formado a partir de la reacción entre la sal y la mena. El disolvente puede tener un pH que varía de aproximadamente 0 a aproximadamente 14. Preferiblemente, el disolvente es agua. Más preferiblemente el disolvente es predominantemente, si no exclusivamente, agua.

Opcionalmente, la presente invención puede incluir también al menos una base. Preferiblemente, la base de la presente invención es una base inorgánica. Más preferiblemente, la base de la presente invención se deriva del Grupo II de la Tabla Periódica de los Elementos tal como, por ejemplo, carbonatos, hidróxidos, óxidos de Mg, Ca, Sr, Ba o cualquier combinación de los mismos. Un ejemplo de dicha base es dolomita, Ca,  $\text{Mg}(\text{CO}_3)$ . Otros ejemplos de dichas bases incluyen, aunque sin limitación, óxido de calcio ( $\text{CaO}$ ) e hidróxido de calcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) que están disponibles en el mercado.

Puede usarse cualquier fuente conveniente de óxido de calcio. Por ejemplo, caliza triturada ( $\text{CaCO}_3$ ), que se descompone térmicamente a aproximadamente 800°C para formar  $\text{CaO}$ , puede usarse como un material fuente.

El método de la presente invención puede incluir también el uso de al menos una fuente de carbonato soluble, en el que al menos un carbonato soluble puede ser al menos un gas que promueve la precipitación del disolvente que contiene el producto de reacción de la mena y la sal. Preferiblemente, un gas que es capaz de precipitar del disolvente es gas  $\text{CO}_2$ . Opcionalmente, puede añadirse una base para mantener un pH adecuado para asegurar que ocurre la precipitación. Por ejemplo, para promover la precipitación de  $\text{CaCO}_3$ , una base de hidróxidos del Grupo I o II (por ejemplo,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  o  $\text{CsOH}$ ) puede añadirse antes, durante o después de mantener el pH apropiado (por ejemplo, por encima de 9,5).

Si la mena no es de un tamaño suficiente para entrar eficazmente en contacto íntimo con la sal, la mena puede reducirse a un tamaño eficaz. Para preparar el material de mena, que es preferiblemente polucita, el material de mena de sólida puede triturarse a un tamaño suficiente para producir un área superficial mayor, de manera que la mena y la

## ES 2 341 860 T3

sal pueden estar en contacto íntimo entre sí. Preferiblemente, la mena se tritura y/o muele hasta un polvo. La mena puede someterse a un tamizado para obtener una distribución de partículas uniforme, que es preferiblemente de tamaño de malla -200. Si fuera necesario, la mena puede someterse a trituración y/o molienda dos o más veces para conseguir la distribución del tamaño de partícula uniforme deseado. Preferiblemente, la mena puede someterse a molienda para obtener un tamaño de partícula suficiente, que es de malla aproximadamente -200. En particular, la molienda de la mena en agua da una reducción significativa en el tiempo de calentamiento requerido. Más preferiblemente la mena se muele en un molino de bolas en agua.

La sal sulfato está disponible en el mercado. Sin embargo, si la sal no es de un tamaño suficiente para estar preferiblemente en contacto íntimo con la mena, la sal puede reducirse a un tamaño eficaz. Como alternativa, la sal puede estar en solución. En la preparación de la sal sulfato, la sal puede someterse a un proceso de hidratación para hacer quebradiza a la sal para los propósitos de triturar la sal hasta un polvo para producir una mayor área superficial. La sal pulverizada puede someterse a un tamizado para obtener una distribución de partículas uniforme que es preferiblemente de tamaño de malla -200. Si fuera necesario, la sal puede someterse a trituración dos o más veces para conseguir la distribución de partícula uniforme deseada. Preferiblemente, la sal puede someterse a molienda (por ejemplo, molienda en molino de bolas) para obtener un tamaño de partícula suficiente, que es de aproximadamente malla -200. En particular, la molienda de la sal en agua da una reducción significativa en el tiempo de calentamiento requerido. Más preferiblemente, la sal se muele en un molino de bolas en agua.

En la presente invención, para recuperar el cesio y/o rubidio de una mena, tal como polucita, la mena preferiblemente se mezcla con una sal, tal como sal sulfato de litio o sal sulfato de calcio. La polucita como se menciona en este documento típicamente contiene aproximadamente un 15% en peso de  $Cs_2O$ , aunque se entiende que la polucita y otras fuentes de cesio pueden variar en gran medida y otras proporciones descritas a lo largo de este documento pueden variar también y el porcentaje de proporciones es únicamente para propósitos ejemplares. La mena y la sal pueden mezclarse juntas en cualquier cantidad eficaz. De nuevo, la sal puede estar en solución. Preferiblemente, la mena y la sal se mezclan de manera que la sal está en contacto íntimo con la mena. Preferiblemente, la mena y la sal se muelen en un molino de bolas en agua para formar una mezcla en suspensión. Opcionalmente, por conveniencia de manipulación, la mezcla de materiales de partida puede granularse, opcionalmente usando un aglutinante, que podría calcinarse durante la calcinación. La mena de partida (por ejemplo, polucita) y la sal sulfato pueden estar presentes en cualquier proporción. Preferiblemente, la proporción mena/sal es de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 85% en peso de la mena (por ejemplo, polucita) y aproximadamente del 15 a aproximadamente el 70% en peso de la sal sulfato (preferiblemente  $CaSO_4$  o  $Li_2SO_4$ ). Si se usa  $BaSO_4$ , el porcentaje en peso puede ser hasta aproximadamente el 89%, como un ejemplo. Más preferiblemente, la proporción de mena a sal es de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 70% en peso de mena (por ejemplo, polucita) y aproximadamente del 70 al 30% en peso de sal sulfato. Como una opción, al menos una base, tal como  $CaO$ ,  $Ca(OH)_2$ , carbonato de calcio o combinaciones de los mismos pueden añadirse también a la mezcla de la mena y la sal. De esta manera, la mena, la sal y la base (por ejemplo, caliza) pueden molerse juntas en un molino de bolas en agua para formar una mezcla en suspensión. En este método preferido, la proporción en peso de sal sulfato (por ejemplo, sal sulfato de calcio) a base (por ejemplo, óxido de calcio) a mena (por ejemplo, polucita) debería ser adecuada para producir una recuperación de cesio máxima. Preferiblemente, la proporción de mena-sal sulfato-base es de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 80% en peso de mena (por ejemplo, polucita), de aproximadamente el 15 a aproximadamente el 70% en peso de sal sulfato (por ejemplo, sulfato de calcio) y del 0 a aproximadamente 50% en peso de base (por ejemplo, óxido de calcio). Más preferiblemente, la proporción mena-sal sulfato-base es de aproximadamente el 40 a aproximadamente el 45% en peso de mena, de aproximadamente el 15 a aproximadamente el 20% en peso de sal sulfato y de aproximadamente el 40 a aproximadamente el 45% en peso de base. Más preferiblemente, la proporción mena-sal sulfato- base es de aproximadamente el 40% en peso de mena, aproximadamente el 20% en peso de sal sulfato y aproximadamente el 40% en peso de base (40:20:40).

La mezcla de sal y mena o, como alternativa, la mezcla de sal, mena y base, se calienta después, preferiblemente en un horno apropiado, a una temperatura de al menos  $500^{\circ}C$ , es decir, suficiente para que tenga lugar una reacción inducida por calor con la mena (por ejemplo, polucita) y la sal sulfato. De acuerdo con la presente invención, la mezcla se calienta de manera que al menos ocurre un intercambio iónico parcial entre la mena y la sal. Preferiblemente, la mezcla se calienta de aproximadamente  $500^{\circ}C$  a aproximadamente  $1650^{\circ}C$  y la mezcla se calienta preferiblemente a un pico de temperatura durante aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 120 minutos o más. Pueden usarse otras temperaturas y tiempos eficaces.

En un ejemplo, en el que la mena incluye tanto cesio como rubidio, el método para extraer cesio y rubidio implica calentar una mezcla íntima de mena de aluminosilicato que contiene cesio en polvo, con cualquiera de sulfato de litio en polvo ( $Li_2SO_4$ ) o sulfato de litio monohidrato ( $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ ) a una temperatura de  $1100^{\circ}C$  o mayor. Se forma una fase de sulfato fundido a temperaturas por encima de  $856^{\circ}C$  (el punto de fusión de  $Li_2SO_4$ ). La fase de sulfato fundido experimenta entonces una reacción de intercambio iónico con la mena de polucita. Durante la reacción, los iones cesio y rubidio migran hacia la fase de sulfato fundido y los iones litio migran hacia la fase de aluminosilicato. El producto, después de la refrigeración, es una masa fundida que contiene fases sulfato y aluminosilicato inmiscibles, estando enriquecida la fase de sulfato en cesio y rubidio y conteniendo también litio residual.

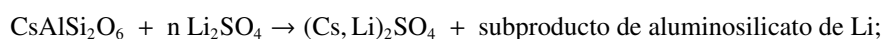
Dependiendo de la composición del material de partida, por ejemplo, sal sulfato (por ejemplo, sal sulfato de litio o sal sulfato de calcio) y de la temperatura de calcinación, ocurre una reacción para formar, por ejemplo, un producto de tipo clínquer, que tiene un material de aluminosilicato sólido sinterizado que contiene material fundido de sulfato

## ES 2 341 860 T3

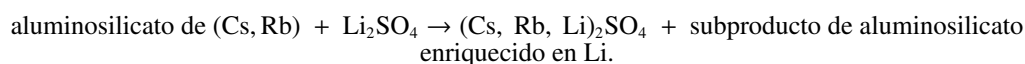
rico en Cs fundido en los poros, o un material totalmente fundido que tiene sulfato rico en Cs y aluminosilicato rico en Ca líquidos que son inmiscibles, formando de esta manera dos fases fundidas. Por ejemplo, si la sal sulfato de litio se mezcla con polucita y se calienta a una temperatura cerca de aproximadamente 1300°C, la mezcla se hace totalmente fundida y contiene sulfato y aluminosilicato líquidos inmiscibles. Debido a la alta temperatura, puede usarse un reactor adecuado, tal como un horno de cuba rotatorio con un revestimiento refractario adecuado que puede funcionar en una base continua o no continua. Como un ejemplo, el intercambio de iones de cesio y litio o cesio, rubidio y litio entre las dos fases fundidas puede ocurrir relativamente rápido como resultado de la agitación discontinua de la rotación en el horno de cuba.

También, por ejemplo, si la misma mezcla de polucita y sulfato de litio se calienta a aproximadamente 1100°C, el procesamiento de la materia prima puede realizarse en una base continua usando un túnel de aire atmosférico o un horno de cuba con cinta móvil. Por ejemplo, la materia prima puede estar en un horno de cuba eléctrico accionado por elementos calefactores de carburo de silicio. En este ejemplo, el producto fundido resultante puede ser un material sólido sinterizado (un "clínquer") que contiene (Cs,Li)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o (Cs,Rb, Li)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fundidos previamente en los poros. El tiempo requerido para obtener la máxima recuperación de Cs o Cs y Rb puede depender de la velocidad de difusión de Li y Cs y/o Rb entre el aluminosilicato sólido y las fases de sulfato fundido. Preferiblemente, el tiempo para obtener la máxima recuperación de Cs o Cs y Rb es de aproximadamente 30 a aproximadamente 60 minutos.

Las siguientes ecuaciones generalizadas ilustran una realización de la migración de cesio o cesio y rubidio a la fase de sulfato intercambiando iones con el litio.



y



En el ejemplo anterior, Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y/o Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pueden formarse individualmente.

Este aluminosilicato de Li puede ser un sustituto adecuado para espodumeno y/o petalita comerciales.

En otro ejemplo, si la sal sulfato es sal sulfato de calcio en lugar de sal sulfato de litio y la mena es polucita, la mezcla de polucita y sal sulfato de calcio puede calentarse hasta una temperatura adecuada, por ejemplo, aproximadamente 1650°. Preferiblemente, la reacción inducida por calor ocurre a una temperatura de aproximadamente 1250°C a aproximadamente 1650°C. La temperatura se mantiene preferiblemente al pico de temperatura durante un periodo de tiempo suficiente para que tenga lugar una reacción, preferiblemente durante aproximadamente 30 minutos. Esta reacción puede tener lugar en un crisol, u otro reactor adecuado.

La adición de al menos una base a la mezcla de la mena y sal puede reducir la temperatura necesaria para que ocurra la reacción a una velocidad de reacción razonable comercialmente. Temperaturas menores y contenidos de CaO mayores en los materiales de partida pueden ser beneficiosos por dos razones. En primer lugar, con composiciones de CaO mayores de aproximadamente del 20% en peso, hay poca propensión a que se forme ninguna emisión de un óxido de azufre gaseoso por descomposición térmica de CaSO<sub>4</sub>. Sin una caliza, tal como CaO, el CaSO<sub>4</sub> se descompondrá en óxido de azufre gaseoso problemático. En segundo lugar, las bajas temperaturas de fusión y los altos contenidos de CaO tienden a formar el producto de tipo clínquer, que puede tener implicaciones importantes para cualquier proceso comercial para extracción de Cs a partir de polucita.

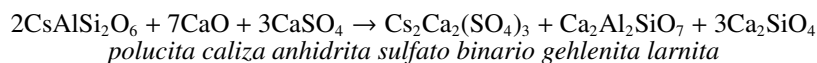
Preferiblemente, la mezcla incluye mena, que puede ser polucita; una sal, que puede ser sulfato de calcio, y al menos una base, que puede ser óxido de calcio, hidróxido de calcio, carbonato de calcio o combinaciones de los mismos. En este ejemplo, una mezcla de óxido de calcio, sulfato de calcio y polucita puede calentarse hasta una temperatura suficiente y durante un tiempo suficiente para formar una fase de sulfato binaria Cs, Ca o Cs/Rb, Ca que se funde a temperaturas relativamente bajas. La presencia de una fase líquida puede acelerar entonces la reacción adicional entre la fase de sulfato fundida y los materiales sólidos restantes, formando una mezcla en equilibrio que contiene Cs<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> o (Cs, Rb)<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> dependiendo de la composición de la mena y los silicatos de Ca y/o aluminosilicatos de Ca. Una ventaja del uso de temperaturas de fusión mayores es acelerar la reacción. Preferiblemente, la mezcla CaO-CaSO<sub>4</sub>-polucita se calienta a una temperatura de aproximadamente 1000 a aproximadamente 1350°C, y más preferiblemente, de aproximadamente 1000 a aproximadamente 1200°C. A temperaturas por debajo de aproximadamente 1200°C, el desprendimiento de SO<sub>x</sub> a partir de la degradación del sulfato es insignificante o cero. Adicionalmente, a temperaturas por debajo de aproximadamente 1400°C, los productos de reacción son materiales sólidos sinterizados, en lugar de fundidos, de manera que la corrosión de refractarios se elimina esencialmente.

Preferiblemente, la mezcla de CaO-CaSO<sub>4</sub>-polucita se calienta a un pico de temperatura durante un tiempo suficiente para que ocurra una reacción, preferiblemente durante aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 120 minutos o más. La mezcla puede calentarse a un pico de temperatura de aproximadamente 1000°C a aproximadamente 1350°C durante aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 120 minutos. Por ejemplo, la mezcla puede calentarse

## ES 2 341 860 T3

a un pico de temperatura de aproximadamente 1000°C a aproximadamente 1150°C durante aproximadamente 20 a aproximadamente 60 minutos.

Una reacción típica cuando se extrae cesio podría ser:

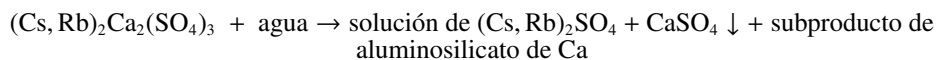
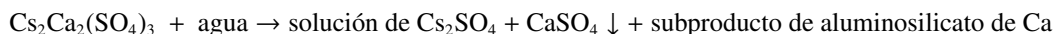


Una reacción típica cuando se extrae cesio y rubidio podría ser:



El producto de reacción de la mezcla de mena y sal, o la reacción de la mezcla de mena, sal y base (producto de reacción, clínquer o fundido) puede triturarse. Preferiblemente, el producto de reacción se tritura a un tamaño adecuado para recuperar la máxima cantidad de cesio o cesio y rubidio. Típicamente, un producto de reacción de menor tamaño da como resultado una mayor cantidad de recuperación de cesio o cesio y rubidio para un tiempo de reacción dado. Preferiblemente, el tamaño del producto de reacción es menor de malla -200. Preferiblemente, el producto de reacción se reduce de tamaño usando el mismo método descrito anteriormente con respecto a la reducción del tamaño de la mena de partida y la sal. Una parte del producto de reacción (por ejemplo, la parte soluble) puede disolverse entonces en un disolvente. El método preferido para disolver el producto de reacción es mediante un proceso de lixiviado. Preferiblemente, el disolvente es agua y la temperatura del producto de reacción en el disolvente aumenta hasta por encima de la temperatura ambiente. El disolvente puede ser un líquido de base acuosa. Más preferiblemente, la temperatura aumenta hasta casi la temperatura de ebullición del disolvente.

En el ejemplo anterior, el sulfato de cesio y calcio ((Cs<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) o el sulfato de cesio, rubidio y calcio ((Cs,Rb)<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) pueden reaccionar con agua para formar una solución de Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o (Cs,Rb)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> respectivamente, dejando un residuo de CaSO<sub>4</sub> poco soluble:



Este subproducto puede tener diversas aplicaciones útiles, tal como en la industria del cemento. En las reacciones anteriores, pueden formarse sales de metales individuales o compuestos de las mismas.

Si una base, tal como óxido de calcio, hidróxido de calcio, carbonato de calcio o combinaciones de los mismos, se añade a la mezcla de mena y la sal sulfato, la base puede elevar el pH de la solución, lo que puede ayudar a la precipitación. La base puede ayudar a reducir la temperatura de fusión de la mezcla. La ebullición y evaporación de la solución puede provocar la precipitación adicional del sulfato de calcio, concentrando de esta manera adicionalmente la solución. Opcionalmente, un compuesto u otro aditivo puede añadirse a la solución para provocar la precipitación adicional del carbonato metálico (es decir, carbonato de litio si se usa sal sulfato de litio o carbonato de calcio si se usa sal sulfato de calcio) y cualquier Ca<sup>2+</sup> restante en forma de CaCO<sub>3</sub>. La solución opcional que puede añadirse para provocar la precipitación adicional del carbonato metálico es típicamente, al menos, una fuente de carbonato soluble. Preferiblemente, al menos una fuente de carbonato soluble está en forma de gas. Más preferiblemente, este gas se pone en contacto con la solución burbujeándolo a través de la solución usando técnicas convencionales. Más preferiblemente el gas es un gas CO<sub>2</sub>, que se burbujea a través de la solución. Preferiblemente, el gas CO<sub>2</sub> se burbujea a través de la solución mientras que la solución tiene una temperatura por encima de la temperatura ambiente. Este proceso puede reducir el pH de la solución y puede provocar la precipitación del carbonato metálico (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> si se usa sal sulfato de litio o CaCO<sub>3</sub> si se usa sal sulfato de calcio), que tiene una solubilidad relativamente baja en agua. Opcionalmente, puede añadirse al menos una base para mantener un pH adecuado para asegurar que ocurre la precipitación. Por ejemplo, para promover la precipitación de CaCO<sub>3</sub>, puede añadirse una base de hidróxidos del Grupo I o II (por ejemplo, Cs(OH), Ba(OH)<sub>2</sub>) antes, durante o después para mantener el pH apropiado (por ejemplo, por encima de 9,5).

Las solubilidades de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y CaCO<sub>3</sub> en agua a 100°C son 7,2 g/l, >2600 g/l, >4500 g/l y 0,018 g/l, respectivamente. De esta manera, prácticamente todos los iones calcio y la mayor parte del carbonato de litio puede retirarse haciendo burbujear el dióxido de carbono a través de la solución, seguido de filtración para retirar los carbonatos de litio y calcio precipitados. Opcionalmente, puede añadirse al menos una base para mantener un pH adecuado para asegurar que ocurre la precipitación. Por ejemplo, para promover la precipitación de CaCO<sub>3</sub>, una base de hidróxidos del Grupo I o II (por ejemplo, Cs(OH), Ba(OH)<sub>2</sub>) puede añadirse antes, durante o después para mantener el pH apropiado (por ejemplo, por encima de 9,5). El burbujeo de gas, tal como dióxido de carbono, puede interrumpirse cuando precipitan los carbonos de calcio y litio, lo que puede coincidir cuando el nivel de pH cae a aproximadamente 9,5, para evitar preferiblemente la formación de bicarbonato de litio soluble (LiHCO<sub>3</sub>) si se usa sal sulfato de litio y

## ES 2 341 860 T3

bicarbonato de calcio soluble ( $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ) si se usa sulfato de calcio. Una vez que la concentración de la solución ha alcanzado la concentración deseada debido al uso de uno o más de los métodos descritos anteriormente, puede usarse cualquier proceso de separación convencional para retirar el material de ganga/precipitado. Dependiendo del material de sal de partida, el material de ganga/precipitado puede variar. Por ejemplo, si se usa sal sulfato de litio como la sal de partida, entonces el precipitado es  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ; sin embargo, si la sal de partida es un sal tal como sal sulfato de calcio entonces el precipitado es  $\text{CaCO}_3$ . Un método para retirar este material de ganga/precipitados es mediante un proceso de separación y, más preferiblemente, mediante un proceso de separación sólido/líquido (SLS), tal como filtración.

La Figura 1 ilustra un proceso ejemplar de recuperación de cesio y/o rubidio, de una mena tal como polucita, usando sal sulfato de litio. De acuerdo con este ejemplo, como se muestra en la Figura 1, en la etapa 10, la polucita finamente molida y el sulfato de litio ( $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ) se mezclan íntimamente en una proporción en peso apropiada como lotes de materiales. Por conveniencia de manipulación, la mezcla de polucita y  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  puede granularse con o sin el uso de un aglutinante, que podría calcinarse durante la calcinación. En la etapa 20, el lote mixto se granula. En una realización preferida, en la etapa 30, la materia prima, que incluye la polucita y el sulfato de litio, se calienta a aproximadamente  $1100^\circ\text{C}$  durante un periodo de tiempo suficiente para que tenga lugar una reacción, preferiblemente durante aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 120 minutos y, más preferiblemente, durante aproximadamente 45 minutos. El procesamiento de la materia prima podría realizarse en una base continua usando un túnel con atmósfera de aire o en un horno de cuba con cinta móvil. Una vez que la reacción se ha completado en la etapa 30, se permite que el producto de reacción de la etapa 30 se enfríe.

En la etapa 40, el producto de reacción refrigerado de la etapa 30 se tritura, preferiblemente a un tamaño suficiente para producir extracciones de cesio óptimas. El producto de reacción triturado de la etapa 40 se lixivió después en un disolvente, preferiblemente agua o, más preferiblemente, en agua calentada. La solución creada en la etapa 40 se filtra después en la etapa 50 para separar el subproducto de silicato de alúmina enriquecido en litio del filtrado de sulfato soluble. El subproducto enriquecido, en la etapa 55, puede procesarse adicionalmente según se requiera, hasta obtener un sustituto viable comercialmente para espodumeno y petalita, usados actualmente en la formulación de cerámicos y vidrio. Opcionalmente, en la etapa 50, puede añadirse a la solución  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  o cualquier otra composición adecuada, incluyendo hidróxidos alcalinos capaces de aumentar el pH, para aumentar el pH del  $(\text{Li,Cs})_2\text{SO}_4$ . Preferiblemente, el pH aumenta por encima de aproximadamente 13. En la etapa 60 de este proceso, se burbujea  $\text{CO}_2$  a través de la solución opcionalmente pre-concentrada y con pH ajustado, y provoca la precipitación del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y de cualquier  $\text{Ca}^{2+}$  en forma de  $\text{CaCO}_3$ , si se añadió previamente calcio en la etapa 50 como una base. En la etapa 60, se usa un proceso de filtración para retirar el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y  $\text{CaCO}_3$  precipitados, si se añadió previamente una base de calcio en la etapa 50.

El filtrado, predominantemente de  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ , recuperado, extraído en la etapa 90, se prepara entonces para un procesamiento aguas abajo adicional hasta obtener un producto de sal de cesio final deseado por técnicas de procesamiento conocidas habitualmente en la técnica. En la etapa 70, el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  precipitado puede reciclarse haciéndolo reaccionar con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para formar una solución de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  más  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  con la condición de que se añadiera una base de calcio en la etapa 50. Este último es relativamente insoluble y puede retirarse por filtración. Finalmente, en la etapa 80, la solución restante puede evaporarse, formando una sal  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  seca o una solución de sal  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  concentrada para su uso en la preparación de la materia prima adicional.

La Figura 2 ilustra un proceso ejemplar para la recuperación de cesio y/o rubidio de una mena, tal como polucita, usando sal sulfato de calcio y base de óxido de calcio. Este ejemplo, como se muestra en la Figura 2, en la etapa 100, la polucita,  $\text{CaO}$  y  $\text{CaSO}_4$  se mezclan íntimamente en una proporción en peso apropiada como un lote de material. En la etapa 110, el lote de material de la etapa 100 puede granularse para facilitar su manipulación con o sin el uso de un aglutinante, que podría calcinarse durante la calcinación. La mezcla discontinua granulada de la etapa 110 se envía entonces a un horno como materia prima. En la etapa 120, la materia prima se calienta a una temperatura de aproximadamente  $1100^\circ\text{C}$  a aproximadamente  $1150^\circ\text{C}$  durante un tiempo suficiente para que ocurra una reacción, preferiblemente el tiempo de reacción es de aproximadamente 45 minutos. El procesamiento de la materia prima podría realizarse en una base continua usando un túnel con atmósfera de aire o un horno de cuba con cinta móvil. El calentamiento en la etapa 120 produce un producto de reacción que después se permite que se enfríe.

En la etapa 130, el producto de reacción refrigerado de la etapa 120 se tritura, preferiblemente hasta un tamaño adecuado para recuperar la cantidad máxima de Cs. El producto de reacción triturado se lixivia después en agua. Preferiblemente, el agua tiene una temperatura de aproximadamente  $100^\circ\text{C}$  a presión atmosférica. En la etapa 140, la solución de la etapa 130 se filtra, con lo que el filtrado primario se combina con los lavados del residuo en el filtro para obtener la máxima recuperación de Cs. El residuo recuperado (mostrado en la etapa 145) tiene una composición y estructurada bastante similar a la harina de cemento o un material agregado comercializados actualmente que puede procesarse adicionalmente hasta un producto de la calidad deseada comercialmente. Antes de o después de la filtración, la solución se lleva a ebullición y/o se evapora para producir la precipitación adicional de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . En la etapa 150, la solución puede filtrarse, el pH ajustarse al alza usando una base adecuada y burbujear dióxido de carbono a través de la solución de la etapa 140 para provocar la precipitación de cualquier especie insoluble que permanezca como  $\text{Ca}^{2+}$  en forma de  $\text{CaCO}_3$ . Finalmente, en la etapa 160, se usa un proceso de filtración para retirar el  $\text{CaCO}_3$  precipitado, dejando una solución de sulfato de  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$  concentrado.

El filtrado, predominantemente de  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ , recuperado, extraído en la etapa 160 se prepara después para un procesamiento aguas abajo adicional al producto de sal de cesio final deseado mediante técnicas de procesamiento habituales conocidas en la técnica.

## ES 2 341 860 T3

La Figura 3 ilustra un proceso ejemplar para recuperar cesio y/o rubidio de una mena, tal como polucita, usando sulfato de calcio y una base de óxido de calcio. De acuerdo con este ejemplo, cualquiera de 29,3% en peso de mena de polucita, 52,2% en peso de caliza y 18,5% en peso de yeso o 30,1% de mena de polucita, 53,8% de caliza y 16,1% de yeso de París se mezclan en la etapa 112 de la Figura 3. En la etapa 114, cualquiera de las dos mezclas se muele en un molino de bolas en agua para producir una suspensión que contiene partículas de tamaño micrométrico. En la etapa 116, la suspensión se seca por pulverización o se seca en un horno y después se calienta a 1150°C usando un horno tal como un túnel, cinta móvil u horno de cuba rotatorio. En la etapa 118, el material secado por pulverización se mantiene entonces a 1150°C durante un corto tiempo, por ejemplo, tan corto como 1-10 minutos, antes de refrigerar el material. El material tratado térmicamente resultante se tritura entonces en la etapa 122 hasta un tamaño de partícula fino (por ejemplo, para que pase por un tamiz de malla 150) para facilitar el lixiviado y después se lixivia en agua. Preferiblemente, el agua tiene una temperatura de aproximadamente 100°C a presión atmosférica. En la etapa 124, la solución de la etapa 122 se filtra, y el filtrado primario se combina con los lavados del residuo en el filtro para obtener la máxima recuperación de Cs. En la etapa 125, el residuo recuperado, que tiene una composición y estructura bastante similares a la harina de cemento comercializa actualmente, puede procesarse adicionalmente hasta un producto de la calidad deseada comercialmente. Antes o después de la filtración, la solución se lleva a ebullición y/o se evapora para producir la precipitación adicional de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . En la etapa 126, la solución puede filtrarse, el pH ajustarse al alza usando una base adecuada y burbujear dióxido de carbono a través de la solución de la etapa 124 para provocar la precipitación de cualquier especie insoluble restante como  $\text{Ca}^{2+}$  en forma de  $\text{CaCO}_3$ . Finalmente, en la etapa 128, se usa un proceso de filtración para retirar el  $\text{CaCO}_3$  precipitado, dejando una solución de sulfato de  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$  concentrado.

El filtrado, predominantemente de  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ , recuperado, extraído en la etapa 128 de la Figura 3 se prepara entonces para un procesamiento aguas abajo adicional al producto de sal de cesio final deseado mediante técnicas de procesamiento habituales conocidas en la técnica.

La presente invención se aclarará adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, que se indican como ejemplares de la presente invención.

### Ejemplos

#### Ejemplo 1

Se realizaron ensayos de fusión en el laboratorio usando diversas proporciones de polucita/sulfato de litio y temperaturas de fusión de 1100°C (que daba un producto de tipo clínquer) o 1300°C (que daba un fundido de dos fases inmiscibles). En cada ensayo, la muestra de ensayo se mantuvo al pico de temperatura durante 30 minutos antes de retirarla del horno caliente y después se refrigeró y se trituró hasta un polvo fino. Los productos de fusión triturados se usaron para ensayos de lixiviado en agua, y se realizaron análisis químicos de las soluciones resultantes y de los residuos en el filtro. Los resultados del análisis se usaron para determinar:

- (i) % de recuperación de Cs de la mena de polucita; y
- (ii) las composiciones de los residuos en el filtro (es decir, subproducto de aluminosilicato rico en Li).

Los cálculos del balance de masas, mediante el que las composiciones de las soluciones de lixiviado y los residuos en el filtro se comparan con las composiciones del material de partida, se usaron para verificar la precisión de los análisis químicos. Los resultados se resumen en las Figuras 4 y 5. En general, el % de recuperación de Cs de la polucita disminuyó a medida que aumentaba la concentración de polucita en el material de partida. Se obtuvieron extracciones de Cs de aproximadamente el 80% con un 40-45% en peso de polucita en el material de partida.

Debe observarse que el material de polucita usado en estos ensayos era una mena molida con aproximadamente un 80% menor de malla 200 ( $<75 \mu\text{m}$ ) que contenía aproximadamente un 15% en peso de Cs. Basándose en los resultados obtenidos con las mezclas de fusión de polucita/ $\text{CaO}/\text{CaSO}_4$  posteriores, es probable que tanto con el fundido a 1300°C como con el producto de tipo clínquer a 1100°C, pudieran obtenerse mayores rendimientos de Cs si se usaba una materia prima de polucita más fina (menor tamaño de partícula) y/o tiempos de reacción mayores. Los ensayos posteriores usando una molienda en húmedo refinada y técnicas de granulación aumentaron la extracción de cesio y rubidio a 1100°C hasta el 100% usando una proporción del 62% en peso de  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  al 38% en peso de polucita.

#### Ejemplo 2

Se han realizado ensayos de laboratorio usando temperaturas de fusión de aproximadamente 1000°C a aproximadamente 1500°C y usando los siguientes intervalos de composición (% en peso): polucita, 30-80%;  $\text{CaSO}_4$ , 15-70%; y  $\text{CaO}$ , 0-40%. En los ensayos, los materiales de partida se han comprimido inicialmente en gránulos usando un aglutinante de cera. El calentamiento/refrigeración programado a la temperatura de ensayo (1000°C-1350°C) a 10°C/min se ha usado para simular el movimiento de las materias primas granuladas a través de un túnel o un horno de cuba de cinta móvil. Adicionalmente, las composiciones que se ha demostrado que formaban un producto de tipo clínquer se calcinaron sobre una lámina de platino.

## ES 2 341 860 T3

Las muestras fundidas se trituraron hasta un polvo fino (malla -200). Los productos de fusión triturados se usaron para ensayos de lixiviado en agua, y después de la filtración, se realizaron análisis químicos de las soluciones resultantes para determinar el % de extracción de Cs. En algunos casos, se han realizado también análisis de los residuos en el filtro para permitir hacer los cálculos del balance de masas. Los análisis de difracción de rayos X (XRD) de los productos fundidos triturados y los residuos en el filtro se han usado para identificar los productos de reacción.

Los resultados experimentales indican que, usando una mena de polucita molida hasta el 100% por debajo malla 200 y tiempos de permanencia de 45-60 minutos, el % de extracción de Cs puede aumentarse a aproximadamente el 100% a temperaturas de fusión tan bajas como de aproximadamente 1100°C a aproximadamente 1150°C, básicamente sin emisiones de gas SO<sub>2</sub> desprendido.

### Ejemplo 3

Los experimentos de fusión y los resultados de XRD indican que puede obtenerse una recuperación de Cs >90% a temperaturas de aproximadamente 1100°C a aproximadamente 1150°C usando polucita molida más fina (es decir, tamaño de partícula más pequeño) en el material de partida. En estos experimentos, el polvo de polucita se tamizó para retirar la fracción de polucita de malla +200. Las recuperaciones de Cs correspondientes, calculadas a partir de los datos de análisis de los ensayos de lixiviado en agua en ebullición se muestran a continuación:

Composición	Temperatura de Fusión	Tiempo a esa temperatura	% recup. Cs	Tipo de producto de fusión
Ca-25, polucita malla -200	1100°C	45 min	97,3	Clínquer
Ca-25, polucita malla -200	1100°C	60 min	97,7	Clínquer
Ca-25, polucita malla -200	1150°C	45 min	97,3	Clínquer
Ca-25, polucita malla -200	1150°C	60 min	101,5	Clínquer

Los ensayos de lixiviado en agua en ebullición se realizaron con esta muestra. El residuo (subproducto), después de la filtración y el lavado, se secó posteriormente y se analizó por XRD. La Figura 6 muestra la traza de XRD para el residuo en el filtro, mostrando picos para gehlenita, larnita y una fase minoritaria no identificada, estando ausentes todos los picos para Cs<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> y polucita. De esta manera, los resultados de XRD indican recuperaciones de Cs muy altas del lixiviado de esta muestra, que se confirmaron por los análisis, como se muestra en la tabla anterior.

Basándose en los resultados obtenidos con la mezcla de Ca-25, la reacción para formar Cs<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> se ve obviamente favorecida termodinámicamente. De esta manera, la única ventaja del uso de mayores temperaturas de fusión es acelerar la reacción. Esto se ilustra en las Figuras 7 y 8, que muestran las representaciones de XRD obtenidas para Ca-25 después de una fusión de 30 min para formar clínquer a 1000°C y 1200°C, respectivamente. Después de 30 min a 1000°C, la polucita sólo ha reaccionado parcialmente, formando Cs<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> junto con otras numerosas fases. Después de 30 min a 1200°C, sin embargo, ha ocurrido la reacción completa de polucita, formando Cs<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, gehlenita y larnita.

De nuevo, la dependencia de la reacción del tiempo a la temperatura de fusión es puramente cinética (es decir, mayores tiempos permiten que la reacción se mueva hacia su finalización). Basándose en numerosos ensayos con una mezcla de Ca-25 y composiciones cerca de la misma, el tiempo y temperatura óptimos para la producción de Cs<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> se ha encontrado que es de aproximadamente 45 a aproximadamente 60 minutos a una temperatura de aproximadamente 1100°C a aproximadamente 1150°C.

### Ejemplo 4

Se preparó una mezcla de 13,3 g de mena de polucita más 7,1 g de yeso de París comercial, más 23,8 g de carbonato cálcico con calidad para reactivo (Anachemia). Esta mezcla es equivalente a 40% en peso de mena de polucita, 40% en peso de CaO, 20% en peso de CaSO<sub>4</sub> después de la descomposición térmica durante el calentamiento posterior. La mezcla se molió en un molino de bolas con 67 ml de agua pura durante 6 horas, usando un medio de molienda de alúmina, para producir una suspensión fluida. Obsérvese que durante la molienda, el yeso de París se hidrató adicionalmente para formar yeso.

## ES 2 341 860 T3

Después de la molienda, la suspensión resultante se secó por pulverización para formar un polvo grueso que contenía aglomerados de reactivos de tamaño micrométricos mezclados íntimamente. El polvo se calentó en un crisol de platino usando un horno eléctrico programable. El horno se calentó de temperatura ambiente a 1150°C a 10°C/min y se mantuvo a 1150°C durante 5 minutos y después se enfrió a temperatura ambiente a una velocidad de 10°C/min. El producto de reacción era un polvo débilmente sinterizado que se separó fácilmente del crisol. El polvo sinterizado se trituró entonces para que pasara por un tamiz de malla 200.

Una parte del producto de reacción se usó para el análisis por difracción de rayos X en polvo (XRD) para identificar las fases de componente, que eran  $\text{Cs}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ , gehlenita y larnita. No se observaron picos de XRD correspondientes a polucita, lo que indicaba que toda la polucita en la mena original había reaccionado. No se detectaron fases de Rb debido a que la cantidad de Rb presente en la muestra estaba por debajo del nivel de detección de XRD. Sin embargo, es probable que Rb se encontrara como una impureza sólida en la solución en la fase de  $\text{Cs}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Se realizaron ensayos de lixiviado por duplicado sobre el producto de reacción en polvo. En cada caso, aproximadamente 2,5 g de producto (pesados con precisión) se llevaron a ebullición con 100 ml de agua pura durante 60 minutos, con agitación magnética continua y después se filtraron mientras aún estaban calientes. El residuo en el filtro se lavó tres veces con 100 ml de agua en ebullición. El filtrado más los lavados se combinaron, se refrigeraron y se analizaron para Cs y Rb por espectrometría de absorción atómica (AA). Los análisis se usaron para calcular el % en peso de Cs y Rb extraído, comparando la cantidad de cada elemento en el lixiviado con la cantidad conocida de Cs y Rb disponibles en cada muestra. Los resultados del análisis corresponden a  $102,2 \pm 0,6\%$  de extracción de Cs y  $109,5 \pm 2\%$  de extracción de Rb. El hecho de que estos resultados fueran mayores del 100% se atribuye a la combinación de errores analíticos, particularmente cuando están implicadas concentraciones de Rb relativamente bajas. Independientemente de ello, estos resultados indican la extracción completa (es decir, 100%) de Cs y Rb.

Otros análisis de XRD sobre los residuos en el filtro lavado (es decir, después del lixiviado y la filtración) indicaban que estaban compuestas por gehlenita, larnita y  $\text{CaSO}_4$ , formándose la última fase por lixiviado de  $\text{Cs}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ . De esta manera, los resultados de XRD confirmaron la conclusión del análisis de AA respecto a una extracción completa del Cs. El experimento indicaba también que el secado por pulverización es un método eficaz para secar los polvos molidos antes del tratamiento térmico.

### Ejemplo 5

La misma mezcla de mena de polucita, carbonato de calcio y yeso de París que en el Ejemplo 4 se molió con 67 ml de agua durante 6 horas y después se permitió que sedimentara. Se decantó el exceso de agua y los sólidos restantes se secaron en el horno a 100°C. Los sólidos secados se volvieron a mezclar entonces a mano y se sometieron al mismo tratamiento térmico, análisis XRD, ensayos de lixiviado en agua en ebullición y análisis de AA que en el Ejemplo 4.

La representación de XRD para el producto de reacción después del tratamiento térmico era prácticamente idéntica a la del Ejemplo 4, indicando la reacción completa de la mena de polucita y la formación de  $\text{Cs}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ , gehlenita y larnita. Los análisis de AA correspondían a extracciones de Cs y Rb de  $102,4 \pm 0,2\%$  en peso y  $110,0 \pm 0,7\%$  en peso, respectivamente, es decir, la extracción completa de Cs y Rb. Se demostró por análisis XRD que los residuos en el filtro de lavado contenían gehlenita, larnita y  $\text{CaSO}_4$ , confirmando de esta manera la conclusión del análisis de AA respecto a las extracciones completas de Cs. Este experimento indicaba también que un secado en el horno sencillo es un método igualmente eficaz para secar los polvos molidos antes del tratamiento térmico.

### Ejemplo 6

La misma mezcla de mena de polucita, carbonato de calcio y yeso de París que en el Ejemplo 4 se molió con 67 ml de agua durante 6 horas y después se permitió que sedimentara. El exceso de agua se decantó y los sólidos restantes se secaron en el horno a 100°C. Los sólidos secados se volvieron a mezclar a mano y después se comprimieron en cuatro gránulos de aproximadamente 10 gramos, de 2,54 cm (1 pulgada) de diámetro, usando un aglutinante de cera. Los gránulos se pusieron sobre una lámina de platino, se cargaron en el horno y se sometieron al mismo tratamiento térmico, análisis XRD, ensayos de lixiviado con agua en ebullición y análisis de AA que en los Ejemplos 4 y 5.

La representación de XRD para el producto de reacción después del tratamiento térmico era prácticamente idéntica a la de los Ejemplos 4 y 5, indicando la reacción completa de la mena de polucita y la formación de  $\text{Cs}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ , gehlenita y larnita. Los análisis de AA correspondían a extracciones de Cs y Rb de  $101,3 \pm 0,2\%$  en peso y  $108,1 \pm 0,2\%$  en peso, respectivamente, es decir, la extracción completa de Cs y Rb. Los residuos en el filtro de lavado contenían gehlenita, larnita y  $\text{CaSO}_4$  como las únicas fases, confirmando de esta manera que todo el Cs y Rb se había extraído. El experimento indicaba también que los polvos molidos, después del secado, podían granularse para facilitar la manipulación durante el procesamiento posterior.

## ES 2 341 860 T3

### Ejemplo 7

Una mezcla de 40,0 g de mena de polucita más 21,32 g de yeso de París comercial más 71,38 g de carbonato de calcio con calidad para reactivo (Anachemia) se molieron en un molino de bolas con 200 ml de agua pura durante 6 horas para producir una suspensión que contenía partículas de tamaño micrométrico. Se permitió entonces que la suspensión sedimentara, se decantó el exceso de agua y los sólidos restantes se secaron al horno a 100°C. Después de la adición de un aglutinante de cera al polvo, se comprimieron doce gránulos de aproximadamente 10 g, usando un troquel de acero de 2,54 cm (1 pulgada) de diámetro. Se usaron dos gránulos, apoyados sobre una lámina de platino, para cada uno de los siguientes experimentos. Los gránulos se calentaron a 10°C/min a 1150°C y se mantuvieron a 1150 ± 10°C durante 1, 5, 10, 15, 30 ó 45 minutos. Los gránulos se refrigeraron entonces a una velocidad de 10°C/min.

Los gránulos tratados térmicamente se trituraron entonces para que pasaran a través de un tamiz de malla 200. Las muestras de cada experimento de calentamiento se usaron para el análisis de fases por XRD y ensayos de lixiviado en agua en ebullición como los Ejemplos 4-6. Los resultados de la extracción de Cs a partir del análisis de AA se proporcionan en la siguiente tabla.

### Resultados de la extracción de Cesio

20

25

30

35

Tiempo a 1150°C (minutos)	% en peso de Cs extraído (basado en análisis de AA)
1	101,1% ± 1,1
5	104,9% ± 2,5
10	103,2% ± 2,1
15	98,4% ± 0,4
30	96,5% ± 0,3
45	96,7% ± 1,5

40

Teniendo en cuenta los errores del análisis, los resultados anteriores indicaban que la reacción se había completado esencialmente después de sólo 1 minuto de calentamiento a 1150°C y que los tiempos de permanencia mayores eran innecesarios para una extracción del 100% de Cs. Los resultados se confirmaron por análisis XRD, que produjeron representaciones prácticamente idénticas en cada caso. Los productos de reacción fueron Cs<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, gehlenita y larnita, sin que quedara polucita restante en el conjunto de fases.

45

### Ejemplo 8

50

Una mezcla en polvo seco de 40,0 g de mena de polucita más 21,32 g de yeso de París más 71,38 g de carbonato de calcio con calidad para reactivo (Anachemia) se molió en un molino de bolas durante 30 minutos para romper los aglomerados. Después de la adición de un aglutinante de cera al polvo, se comprimieron doce gránulos de aproximadamente 10 g, usando un troquel de acero de 2,54 cm (1 pulgada) de diámetro. Dos gránulos, apoyados sobre una lámina de platino, se usaron para cada uno de los siguientes experimentos de calentamiento:

55

60

65

- Calentamiento a 10°C/min hasta 1100°C, 30 minutos de permanencia a 1100 ± 10°C, refrigeración a 10°C/min.
- Calentamiento a 10°C/min hasta 1100°C, 45 minutos de permanencia a 1100 ± 10°C, refrigeración a 10°C/min.
- Calentamiento a 10°C/min hasta 1100°C, 60 minutos de permanencia a 1100 ± 10°C, refrigeración a 10°C/min.
- Calentamiento a 10°C/min hasta 1150°C, 30 minutos de permanencia a 1150 ± 10°C, refrigeración a 10°C/min.
- Calentamiento a 10°C/min hasta 1150°C, 45 minutos de permanencia a 1150 ± 10°C, refrigeración a 10°C/min.
- Calentamiento a 10°C/min hasta 1150°C, 60 minutos de permanencia a 1150 ± 10°C, refrigeración a 10°C/min.

Cada gránulo se pesó antes y después del tratamiento térmico. Los resultados de pérdida de peso confirmaron que no ocurría degradación de sulfato o desprendimiento de SO<sub>x</sub> durante cualquiera de los tratamientos térmicos.

## ES 2 341 860 T3

Los gránulos tratados térmicamente se trituraron entonces para que pasaran a través de un tamiz de malla 200. Las muestras de cada experimento de calentamiento se usaron para análisis de fases por XRD y ensayos de lixiviado con agua en ebullición como en los Ejemplos 4-6. Los resultados de extracción de Cs a partir del análisis de AA se proporcionan en la siguiente tabla.

5

### Resultados de extracción de Cesio

10

Pico de temperatura (°C)	Tiempo en el pico de temperatura (minutos)	% en peso de Cs extraído (basado en análisis de AA)
1100	30	82,5 ± 0,3
	45	94,1 ± 1,3
	60	93,8 ± 0,3
1150	30	85,0 ± 0,3
	45	94,0 ± 0,3
	60	99,1 ± 0,8

15

20

25

Los resultados de XRD para los productos de reacción y los residuos en el filtro después del lixiviado confirmaron que la polucita en cada experimento había experimentado una reacción esencialmente completa para formar  $\text{Cs}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ , gehlenita y larnita y otras fases minoritarias. Era evidente a partir de los resultados de AA y los análisis XRD que el rendimiento de reacción aumentaba con un mayor tiempo de permanencia en el pico de temperatura, y que el rendimiento de reacción era mayor a 1150°C que a 1100°C. De acuerdo con el experimento, se requerían tiempos significativamente menores para completar la reacción de polucita en los casos en los que los materiales de partida se molían inicialmente en un molino de bolas en agua para producir partículas de tamaño micrométrico de la mena de polucita.

### Ejemplo 9

40

Una mezcla de 40,0 g de mena de polucita más 32,2 g de sulfato de bario con calidad para reactivo más 71,4 g de carbonato de calcio con calidad para reactivo se molieron en un molino de bolas en agua pura durante 4 horas, usando un medio de molienda de alúmina. Después del secado, trituración y adición de un aglutinante de cera, la mezcla se comprimió en un troquel de acero de 2,54 cm (1 pulgada) de diámetro en una serie de gránulos de aproximadamente 15 g. Los gránulos se pusieron sobre una lámina de platino, se cargaron en un horno programable y se trataron térmicamente. El horno se calentó desde temperatura ambiente hasta 1150°C a 10°C/min y la temperatura se mantuvo durante 30 minutos a 1150 ± 10°C, el horno se refrigeró después a 10°C/min hasta temperatura ambiente.

Los gránulos tratados térmicamente se trituraron entonces individualmente para hacerlos pasar a través de un tamiz de malla 200. Las muestras de gránulos triturados se usaron para análisis de fases por XRD y ensayos de lixiviado en agua en ebullición, como en los Ejemplos 4-8. Los análisis XRD indicaban un ensamblaje complejo de productos de reacción, siendo la única fase de cesio el sulfato de cesio,  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ . Las otras fases presentes incluían barita ( $\text{BaSO}_4$ ), larnita, gehlenita silicato de bario y calcio ( $\text{Ba}_{1,3}\text{Ca}_{0,7}\text{SiO}_4$ ). La polucita estaba destacadamente ausente en el ensamblaje de fases, indicando que había reaccionado completamente. Los resultados del ensayo de lixiviado dieron valores de extracción de Cs correspondientes de 97,0 ± 1,4%, confirmando que toda la polucita había reaccionado para formar la fase de  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$  soluble en agua.

### Ejemplo 10

60

Se prepararon ocho mezclas íntimas de mena de polucita con sulfato de litio en polvo monohidrato ( $\text{LiHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), usando las proporciones mostradas en la siguiente tabla. Cada mezcla se calentó en un horno eléctrico durante 30 minutos a 1300°C usando crisoles cerámicos y después se refrigeró rápidamente al aire. Para asegurar la reproducibilidad de los resultados, algunos experimentos se realizaron por duplicado o se repitieron usando tiempos de permanencia mayores a 1300°C (véase la siguiente tabla).

65

## ES 2 341 860 T3

En cualquier caso, la mezcla se fundió formando dos fases líquidas, en concreto, una fase de sulfato densa y una fase de aluminosilicato más fluida. Después de la refrigeración, las dos fases se separaron fácilmente a mano. Las muestras de cada fase se analizaron químicamente para iones alcalinos (Cs, Rb, Li, Na y K) por espectroscopía de absorción atómica, para silicio y aluminio por espectroscopía de emisión de plasma acoplado inductivamente y para sulfato por cromatografía de iones. Para cada conjunto de análisis, el porcentaje de cesio o rubidio total que se había repartido en la fase de sulfato soluble en agua durante la fusión se calculó como se muestra en la siguiente tabla. En todos los casos, los resultados mostraron que Cs y Rb habían alcanzado el equilibrio entre las fases sulfato y aluminosilicato después de 30 minutos a 1300°C, es decir, las concentraciones de Cs y Rb relativas no mostraron cambios significativos con tiempos de calentamiento mayores.

10

*Proporciones de material de partida y porcentaje en peso medio de extracciones de Cs y Rb en la fase de sulfato en los experimentos de fusión a 1300°C*

15

20

25

30

35

40

% en peso inicial de la mena de polucita	% en peso inicial $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Tiempos de permanencia a 1300°C (min.)	% en peso medio de Cs en la fase de sulfato final después de la fusión	% en peso medio de Rb en la fase de sulfato final después de la fusión
24,0	76,0	30,30	97,5	* 107,7
32,0	68,0	30,30	91,7	* 102,1
38,0	62,0	30,30	87,8	96,8
44,85	55,15	30,60,90	81,1	86,0
49,40	50,60	30,60,90	76,8	77,9
54,95	45,05	30,60,90	72,9	75,6
61,92	38,08	30,60,90	58,6	64,1
70,92	29,08	30,60,90	46,7	53,8
* Los resultados que superan el 100% se atribuyen a errores del análisis.				

Las concentraciones medias de Cs y Rb en la fase de sulfato después de la fusión a 1300°C se muestran representadas frente a las composiciones del material de partida en la Figura 9. Los resultados confirman que el porcentaje en peso de Cs y Rb repartido entre la fase de sulfato es aproximadamente inversamente proporcional al porcentaje en peso de la mena de polucita en la mezcla de partida. De esta manera, por ejemplo, usando una mezcla de partida que contiene un 40% en peso de mena de polucita, >85% en peso de Cs y >90% en peso de Rb migran hacia la fase de sulfato fundida.

50

### Ejemplo 11

Se prepararon nueve mezclas íntimas de mena de polucita con sulfato de litio monohidrato en polvo ( $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), usando las proporciones mostradas en la siguiente tabla. Cada mezcla se puso en un crisol cerámico, se calentó en un horno eléctrico durante 30 minutos a 1100°C y después se refrigeró rápidamente al aire. Los experimentos de calentamiento se realizaron por duplicado o se repitieron usando tiempos de permanencia mayores a 1100°C (véase la siguiente tabla).

60

65

Las mezclas tratadas térmicamente eran masas sinterizadas que contenían granos separados de fases de aluminosilicato y sulfato. Los productos de reacción se trituraron para que pasaran a través de un tamiz de malla 200, y después se lixiviaron en agua pura a 90°C con agitación para disolver la fase de sulfato. El producto lixiviado se filtró y el residuo en el filtro se lavó repetidamente para recuperar todos los sulfatos disueltos. Los análisis químicos se realizaron después sobre las soluciones de sulfato y también sobre los restos de aluminosilicato insolubles usando los mismos métodos que en Ejemplo 10. Los análisis se usaron para calcular el porcentaje de cesio o rubidio total que se había repartido entre la fase de sulfato soluble en agua durante el tratamiento térmico a 1100°C (véase la siguiente

## ES 2 341 860 T3

tabla). Los resultados del análisis mostraron también que 30 minutos era un tiempo suficiente para permitir que las concentraciones de Cs y Rb en las fases de sulfato y aluminosilicato alcanzaran el equilibrio y no había cambios de concentración significativos usando tiempos de calentamiento mayores.

5

*Proporciones de material de partida y porcentaje en peso medio de extracciones de Cs y Rb en la fase de sulfato en experimentos de fusión a 1100°C*

10

% en peso inicial de la mena de polucita	% en peso inicial de $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Tiempos de permanencia a 1100°C (min.)	% de Cs medio en la fase de sulfato final después del sinterizado	% de Rb medio en la fase de sulfato final después del sinterizado
24,0	76,0	30,30	89,3	* 101,6
32,0	68,0	30,30	89,6	96,3
38,0	62,0	30,30	85,7	96,8
44,85	55,15	30,60,90	75,1	87,4
49,40	50,60	30,60,90	63,2	74,9
54,95	45,05	30,60,90	62,2	81,7
61,92	38,08	30,60,90	42,7	66,4
70,92	29,08	30,60,90	25,2	46,8
82,99	17,01	30,60,90	7,9	20,2
* Los resultados que superan el 100% se atribuyen a errores del análisis.				

15

20

25

30

35

Las concentraciones de Cs y Rb medias en la fase de sulfato se muestran representadas frente a las composiciones del material de partida en la Figura 10. Como en el Ejemplo 10, los resultados confirmaron que el porcentaje en peso de Cs y Rb repartido entre la fase de sulfato era aproximadamente inversamente proporcional al porcentaje en peso de la mena de polucita en la mezcla de partida. De esta manera, por ejemplo, usando una mezcla de partida que contenía un 40% en peso de mena de polucita, >80% en peso del Cs total y >90% en peso del Rb total migran a la fase de sulfato durante el tratamiento térmico.

40

### 45 Ejemplo 12

Se preparó una mezcla de 40 g de mena de polucita que se había molido previamente a aproximadamente un 80% de polvo de malla -200, con contenidos de Cs y Rb analizados de  $15,25 \pm 0,5\%$  y  $0,60 \pm 0,03\%$  en peso respectivamente, más 21,32 g de yeso de París comercial más 71,38 g de carbonato de calcio con calidad para laboratorio (Anachemia), que es equivalente a un 40% en peso de mena de polucita, 40% en peso de CaO, 20% en peso de  $\text{CaSO}_4$ . El material en lotes se molió en húmedo durante 6 horas en 200 ml de agua destilada, usando un medio de molienda de alúmina de diámetro medio. Durante este tiempo, el yeso de París se había rehidratado para formar yeso,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , que después se molió junto con los otros materiales de partida. El material resultante se secó después por pulverización o se secó en el horno. Las muestras (aproximadamente 40 g) de material secado por pulverización o secado en el horno se pusieron de forma suelta en crisoles de platino y se calentaron a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $1100^\circ\text{C}$  y se mantuvieron durante 5 minutos a  $1150 \pm 5^\circ\text{C}$ . El producto se refrigeró después a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . El material secado en el horno adicional (aproximadamente 40 g) se granuló también sin añadir ningún aglutinante y después se calcinó usando el mismo perfil de temperatura.

50

55

60

Los tres materiales se molieron hasta un polvo de malla -200 en un molino de discos de carburo de tungsteno. Las muestras de los materiales triturados se usaron después para ensayos de lixiviado en agua en ebullición por duplicado. En cada ensayo, muestras de aproximadamente 2,5 g se llevaron a ebullición en 100 ml de agua durante 30 minutos con agitación continua, seguido de filtración, lavado del residuo en el filtro con agua en ebullición adicional y constitución hasta un volumen de 500 ml. Los lixiviados se analizaron después para Cs y Rb usando espectroscopía AA.

65

## ES 2 341 860 T3

La composición de mena original incluía  $15,25 \pm 0,5$  Cs;  $0,45 \pm 0,1$  Li,  $0,60 \pm 0,03$  Rb;  $1,12 \pm 0,09$  Na,  $0,85 \pm 0,02$  K,  $26,83 \pm 1,43$  Si; y  $7,97 \pm 0,19$  Al en % en peso. Los resultados del análisis y los ensayos de lixiviado por duplicado de las muestras fueron los siguientes:

5

10

15

20

25

Nº de muestra	Peso de la muestra (g)	Concentración Cs máx. ( $\mu\text{g/ml}$ )	Concentración Cs medida ( $\mu\text{g/ml}$ )	% Cs Extraído
Granulado A	2,5589	312	332	106,3
Granulado B	2,5103	306	327	106,8
No Granulado A	2,5538	312	329	105,6
No Granulado B	2,5564	312	327	104,8
Secado por pulverización A	2,5456	311	325	104,6
Secado por pulverización B	2,5548	312	327	104,9

30

35

40

45

Nº de muestra	Peso de la muestra (g)	Concentración Rb máx. ( $\mu\text{g/ml}$ )	Concentración Rb medida ( $\mu\text{g/ml}$ )	% Rb Extraído
Granulado A	2,5589	12,3	13,3	108,3
Granulado B	2,5103	12,0	13,0	107,9
No Granulado A	2,5538	12,3	13,4	109,3
No Granulado B	2,5564	12,3	13,6	110,8
Secado por pulverización A	2,5456	12,2	13,4	109,7
Secado por pulverización B	2,5548	12,3	13,4	109,3

50

Las recuperaciones calculadas para Cs y Rb en todos los casos superaron el 100%. Los resultados relativamente altos son atribuibles a la combinación de errores analíticos en las determinaciones de lixiviados y los ensayos de mena de Cs/Rb. Independientemente de ello, los análisis confirmaron que se había obtenido una extracción completa de Cs y Rb en todos los casos.

55

60

En conclusión, la calcinación de lotes de materiales de Ca<sub>25</sub> molido en húmedo a 1150°C durante 5 minutos proporcionó una reacción de polucita completa para formar compuestos de sulfato solubles en agua de Cs y Rb. Los ensayos de lixiviado en agua en ebullición permitieron recuperar un 100% de Cs y Rb en el lixiviado. La clave para una reacción rápida y con éxito era el estado de molienda en húmedo inicial. De esta manera, los resultados fueron prácticamente idénticos para un material secado por pulverización, consolidado de forma suelta o granulado después una molienda en húmeda inicial.

65

### Ejemplo 13

Se prepararon muestras usando diferentes proporciones en peso de composición usando CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O finamente molido y polucita de malla -200. Las mezclas respectivas se calcinaron después durante 30 minutos a 1500°C en

## ES 2 341 860 T3

un crisol de platino. Los productos fundidos se craquearon en el crisol y se molieron a aproximadamente malla 300 usando un molino SPEX.

Los ensayos de lixiviado en agua se realizaron después sobre los productos de reacción en polvo. En cada caso, el polvo se añadió al agua pura, se calentó a 80°C y se agitó vigorosamente durante 1,5 horas. Las suspensiones resultantes se filtraron después, lavando el residuo en el filtro repetidamente con agua pura a temperatura ambiente. Los filtrados respectivos y los lavados con agua se combinaron después y se analizaron para el contenido de Cs por espectrometría de absorción atómica. Las composiciones y resultados se presentan a continuación en la Tabla 1. Teniendo en cuenta los errores del análisis, los resultados de la mezcla 75% en peso de CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O:25% en peso de polucita indican una extracción de Cs esencialmente completa (es decir, del 100%).

Los altos valores de extracción para la serie de composición Ca5/30/1500 se confirmaron también independientemente por el análisis XRD tanto de los productos fundidos como de los residuos en el filtro lavado y también por el contenido de Cs muy bajo de los residuos lavados.

Las composiciones y códigos de muestra usados se muestran en la siguiente tabla: en la tabla se indican tres lotes de cada composición de muestra. Esto se hizo para verificar la reproducibilidad.

*Composiciones y Códigos de Muestra*

Código de Muestra	% en peso de polucita	% en peso de CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Descripción del ensayo de fusión	% en peso de extracción
Ca3/30/1500	50,0	50,0	Experimento de fusión inicial usando un lote de 100 g en un crisol de Pt, mantenido a 1500°C durante 30 min	1,7
Ca4/30/1500	37,5	62,5	Experimento de fusión inicial usando un lote de 100 g en un crisol de Pt, mantenido a 1500°C durante 30 min	72,0
Ca5/30/1500	25,0	75,0	Experimento de fusión inicial usando un lote de 100 g en un crisol de Pt, mantenido a 1500°C durante 30 min	119,0
1 Ca3/30/1500	50,0	50,0	Ensayo de lixiviado repetido sobre un polvo molido en SPEX a partir de la fusión inicial Ca3/30/1500	1,6
1 Ca4/30/1500	37,5	62,5	Ensayo de lixiviado repetido sobre un polvo molido en SPEX a partir de la fusión inicial Ca4/30/1500	67,8

## ES 2 341 860 T3

5	1 Ca5/30/1500	25,0	75,0	Ensayo de lixiviado repetido sobre un polvo molido en SPEX a partir de la fusión inicial Ca5/30/1500	114,6
10	2 Ca3/30/1500	50,0	50,0	Fusión repetida y ensayo de lixiviado, lote de 100 g en un crisol de Pt, mantenido a 1500°C durante 30 minutos.	2,2
15	2 Ca4/30/1500	37,5	62,5	Fusión repetida y ensayo de lixiviado, lote de 100 g en un crisol de Pt, mantenido a 1500°C durante 30 minutos	63,0
20					
25	2 Ca5/30/1500	25,0	75,0	Fusión repetida y ensayo de lixiviado, lote de 100 g en un crisol de Pt, mantenido a 1500°C durante 30 minutos	109,7

30

### Ejemplo 14

35 El propósito de este ensayo era demostrar la aplicabilidad de la técnica de fusión para la extracción de cesio a partir de una mena con bajo contenido de cesio. El ensayo se realizó para confirmar que la técnica de fusión proporcionaba un método excelente para producir una buena extracción de cesio de las menas de bajo contenido.

40 Los materiales de partida eran polucita de bajo contenido (LAP) tal cual se recibió analizada al 5,82% en peso de  $\text{Cs}_2\text{O}$ , “yeso de París” comercial, nominalmente  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ , y  $\text{CaCO}_3$  con calidad para laboratorio de Anachemia. El lote de 100 g de Ca-25 se formuló de la siguiente manera:

45	Mezcla Inicial	40,00 g de polucita de malla -200	21,32 g de $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$	71,39 g $\text{CaCO}_3$
50	Composición de Clínquer (Calculada)	40,00% de polucita	20,00% De $\text{CaSO}_4$	40,00% de $\text{CaO}$

55 Los polvos mixtos se molieron en un molino de bolas en húmedo, se secaron y se granularon cepillando a través de un tamiz de malla 50 (300  $\mu\text{m}$ ). El polvo granulado se mezcló con 60 ml de solución de cera de parafina al 5% en  $\text{CHCl}_3$  y se añadió  $\text{CHCl}_3$  adicional para formar una suspensión. Después del secado durante una noche a 35°C en un horno de convección de aire para retirar todas las trazas de  $\text{CHCl}_3$ , el polvo con cera se volvió a granular a través de un tamiz de malla 30 (600  $\mu\text{m}$ ).

60 Se comprimieron cuatro gránulos de 2,54 cm (1 pulgada) de diámetro en un conjunto de troquel de acero endurecido usando aproximadamente 15 g de polvo para cada gránulo y una carga de 2,27 toneladas (5000 libras). Se usaron dos gránulos, apoyados sobre una lámina de platino, para cada uno de los siguientes ensayos de calcinación:

- Calentamiento a 10°C/min hasta 1150°C, 45 minutos de permanencia a  $1150 \pm 10^\circ\text{C}$ , refrigeración a 10°C/min. Código Ca25SM-LAP/45/1150.
- Calentamiento a 10°C/min hasta 1150°C, 60 minutos de permanencia a  $1150 \pm 10^\circ\text{C}$ , refrigeración a 10°C/min. Código Ca25SM-LAP/60/1150.

65

## ES 2 341 860 T3

Todos los productos de fusión se molieron hasta un polvo de malla -200 y se usaron para análisis de fases por XRD y para ensayos de lixiviado en agua en ebullición. Los residuos del ensayo de lixiviado se analizaron también por XRD y se analizaron químicamente para el Cs residual para permitir hacer los cálculos del balance de masas.

- 5 Se realizaron ensayos de lixiviado por duplicado en agua en ebullición en muestras trituradas (malla -200) de Ca25SM-LAP/45/1150 y Ca25SM-LAP/60/1150 fundidas, usando el mismo método que en el caso anterior. Los resultados se resumen en la siguiente Tabla.

10 *Resultados de los análisis (AA) de lixiviado de Ca25SM-LAP*

Nº de Muestra	Temperatura °C	Tiempo, Minutos	Muestra Lixiviada	% Cs Extraído
Ce2SSM-LAP/45/1150A	1150	45	A	88,5
Ca25 SM-LAP/45/1150B	1150	45	B	87,7
Ca25 SM-LAP/60/1150A	1150	60	A	87,2
Ca25 SM-LAP/60/1150B	1150	60	B	88,2

- 25 Las recuperaciones por análisis de lixiviado variaban entre el 87-89%. Los análisis por XRD tanto del producto de reacción como del residuo lixiviado confirmaron este resultado. La XRD de los productos de reacción indicó que  $\text{Cs}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$  era la única fase de cesio. La XRD de los residuos lixiviados indicó que no había cesio presente, incluyendo que no había polucita residual. Finalmente, el contenido de cesio restante en el residuo lixiviado era extremadamente bajo, analizado del 0,05% al 0,07%. Esto sugería también una extracción casi completa del cesio.

- 30 De esta manera, es evidente que la reacción se ve favorecida termodinámicamente y, generalmente, es insensible al contenido de cesio en la mena. En teoría, por lo tanto, la reacción puede dirigirse hasta su finalización prestando atención a factores cinéticos, tales como el tamaño de partícula de los reactantes y el tiempo de reacción a esa temperatura.

- 35 Otras realizaciones de la presente invención resultarán evidentes para los expertos en la materia a partir de la consideración de la memoria descriptiva y de la práctica de la invención descrita en este documento. Se pretende que la memoria descriptiva y los ejemplos se consideren únicamente ejemplares, siendo el alcance de la invención el indicado por las siguientes reivindicaciones.

45

50

55

60

65

# ES 2 341 860 T3

## REIVINDICACIONES

1. Un método para recuperar cesio y/o rubidio a partir de una mena, que comprende:

- hacer reaccionar dicha mena con al menos una sal sulfato capaz de recuperar al menos una parte de dicho cesio y/o rubidio de dicha mena para formar un producto de reacción que incluye dicho cesio y/o rubidio;
- disolver al menos una parte de dicho producto de reacción en un disolvente para formar una solución y, opcionalmente, concentrar dicha solución, y
- recuperar dicho cesio y/o rubidio de dicho producto de reacción;

en el que dicho producto de reacción se forma mediante al menos una reacción inducida por calor, que ocurre a una temperatura de al menos 500°C, de manera que ocurre al menos un intercambio parcial de ión metálico entre dicha mena y dicha al menos una sal sulfato.

2. El método de la reivindicación 1, en el que dicha solución comprende  $(\text{Li,Cs})_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $(\text{Li,Cs,Rb})_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{Cs,Rb})_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Rb}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ , o  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ .

3. El método de la reivindicación 1 ó 2, que comprende adicionalmente añadir al menos una base a dicha mena y dicha al menos una sal sulfato.

4. El método de la reivindicación 3, en el que dicha base es  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaO}$ , carbonato de calcio o combinaciones de los mismos.

5. El método de la reivindicación 2, que comprende adicionalmente realizar un proceso de separación de sólido/líquido sobre dicha solución para retirar el material de la ganga.

6. El método de la reivindicación 1, que comprende:

- hacer reaccionar dicha mena con al menos una sal sulfato capaz de recuperar al menos una parte de dicho cesio y/o rubidio de dicha mena para formar un producto de reacción que incluye dicho cesio y/o rubidio;
- triturar dicho producto de reacción para formar un material triturado, en el que dicho material triturado comprende dicho cesio y/o rubidio;
- disolver al menos una parte de dicho material triturado en un disolvente para formar una solución y, opcionalmente, concentrar dicha solución; y
- recuperar dicho cesio y/o rubidio de dicha solución.

7. El método de la reivindicación 2 ó 6, en el que dicha mena contiene cesio, en el que dicha al menos una sal es  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  o  $\text{CaSO}_4$  y en el que dicho disolvente es agua.

8. El método de la reivindicación 2 ó 6, que comprende adicionalmente añadir  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaO}$ , carbonato de calcio o combinaciones de los mismos a dicha solución o mezcla de dicha mena y dicha al menos una sal sulfato.

9. El método de la reivindicación 2 ó 6, que comprende adicionalmente poner en contacto al menos una fuente de carbonato soluble con dicha solución y, opcionalmente, al menos una base.

10. El método de la reivindicación 2 ó 6, que comprende adicionalmente añadir  $\text{CaO}$  a dicha solución o mezcla de dicha mena y dicha al menos una sal sulfato, en el que dicha mena contiene cesio, en el que dicha al menos una sal es  $\text{CaSO}_4$  y en el que dicho disolvente es agua.

11. El método de la reivindicación 2 ó 6, que comprende adicionalmente añadir carbonatos, hidróxidos, óxidos de Li, Na, K, Rb, Cs o cualquier combinación de los mismos y/o carbonatos, hidróxidos, óxidos de Mg, Ca, Sr, Ba o cualquier combinación de los mismos a dicha solución o mezcla de dicha mena y dicha al menos una sal sulfato.

12. El método de la reivindicación 2, que comprende adicionalmente añadir agua a dicho  $(\text{Cs,Rb})_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$  para formar una solución de  $(\text{Cs,Rb})_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ , y un subproducto, en el que dicho subproducto comprende aluminosilicato de Ca.

13. El método de la reivindicación 2, que comprende adicionalmente añadir agua a dicho  $(\text{Cs,Rb,Li})_2\text{SO}_4$  para formar una solución de  $(\text{Cs,Rb})_2\text{SO}_4$ ,  $\text{LiSO}_4$  y un subproducto, en el que dicho subproducto comprende una harina de cemento o un material agregado de aluminosilicato enriquecido en Li.

14. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que dicha mena comprende  $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ .

## ES 2 341 860 T3

15. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que dicha al menos una sal sulfato es un sulfato del Grupo II.

5 16. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, que comprende adicionalmente recuperar dicho cesio y/o rubidio en forma de un compuesto de sulfato soluble.

17. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en el que dicha mena comprende una mena basada en silicato o una mena basada en aluminosilicato.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

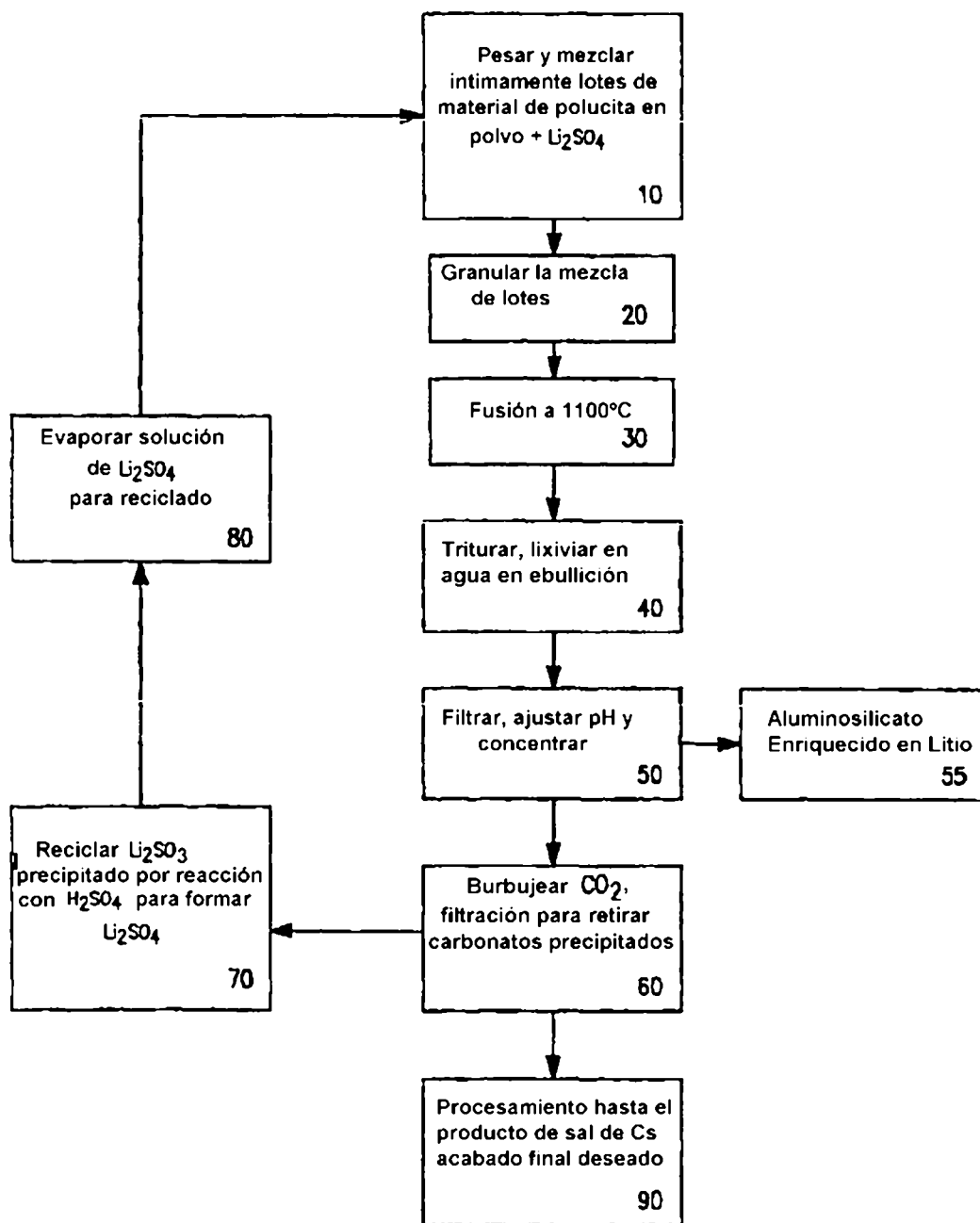


FIG. I

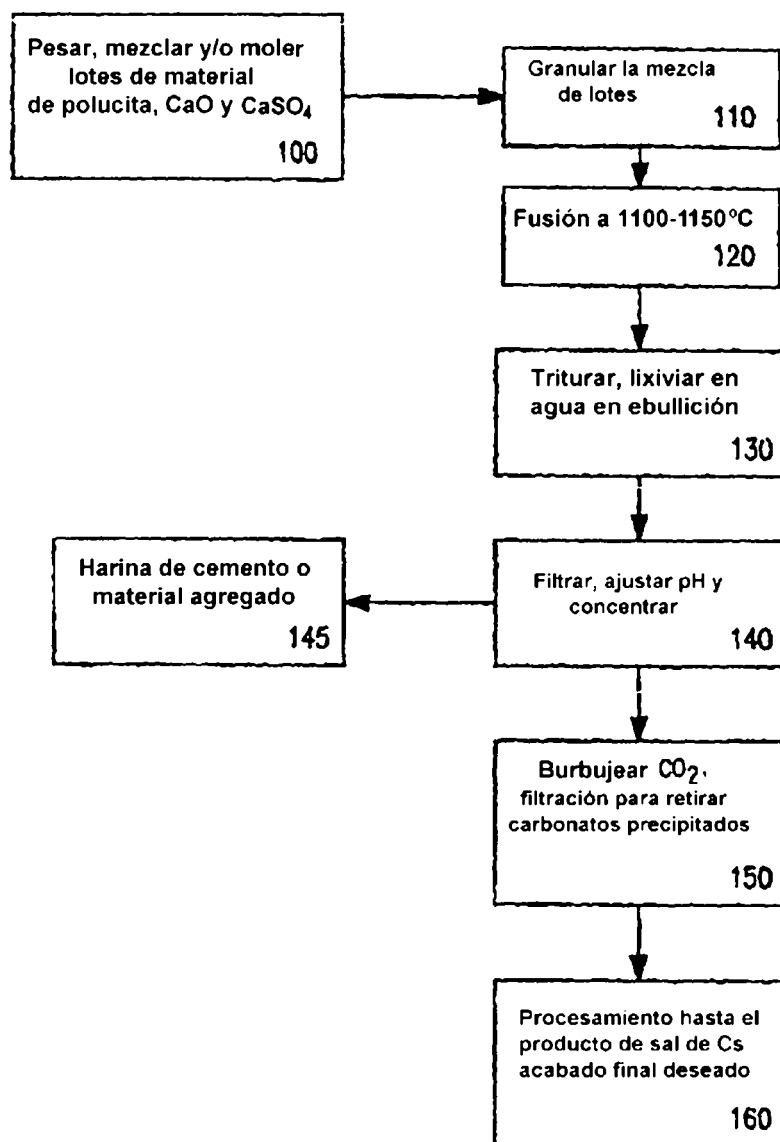


FIG. 2

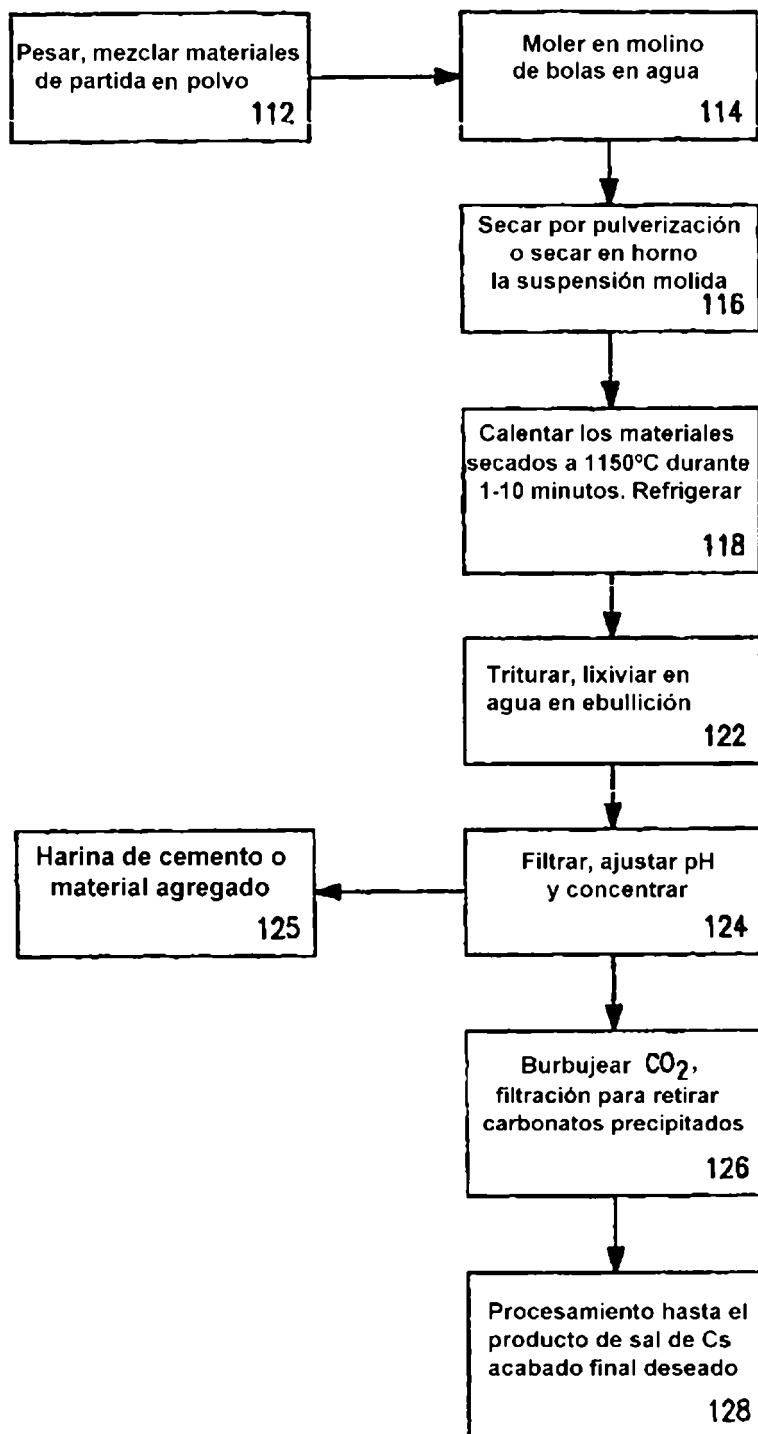


FIG. 3

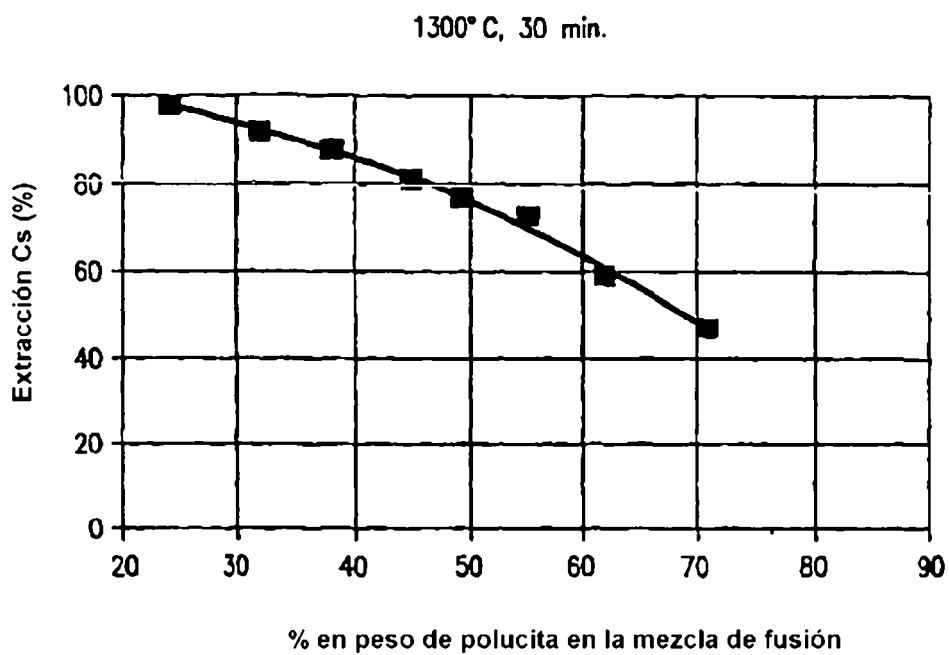


FIG. 4

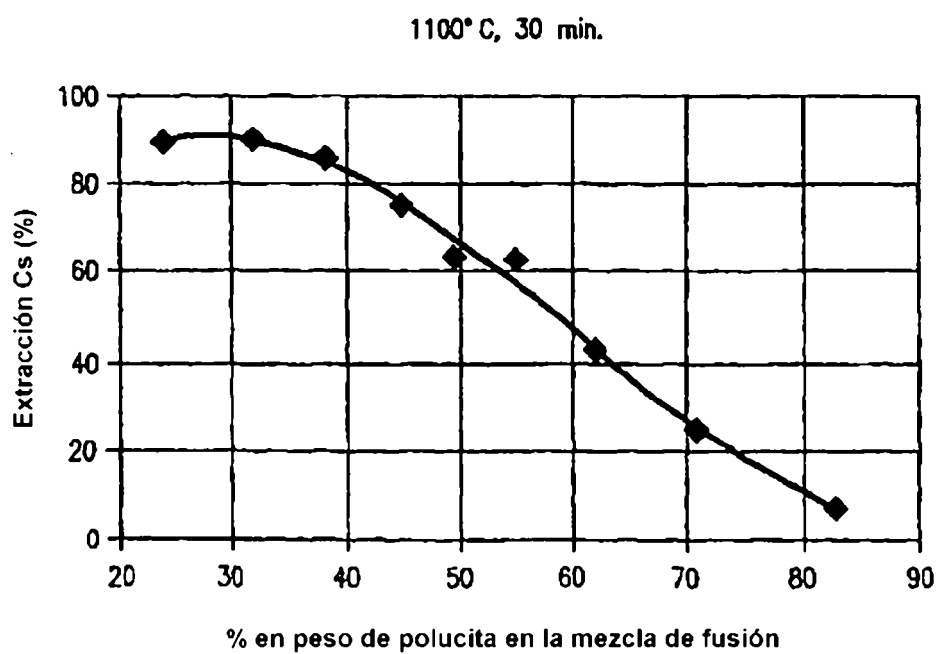


FIG. 5

Ca25/45/1150, polucita de malla -200  
Residuo en el filtro

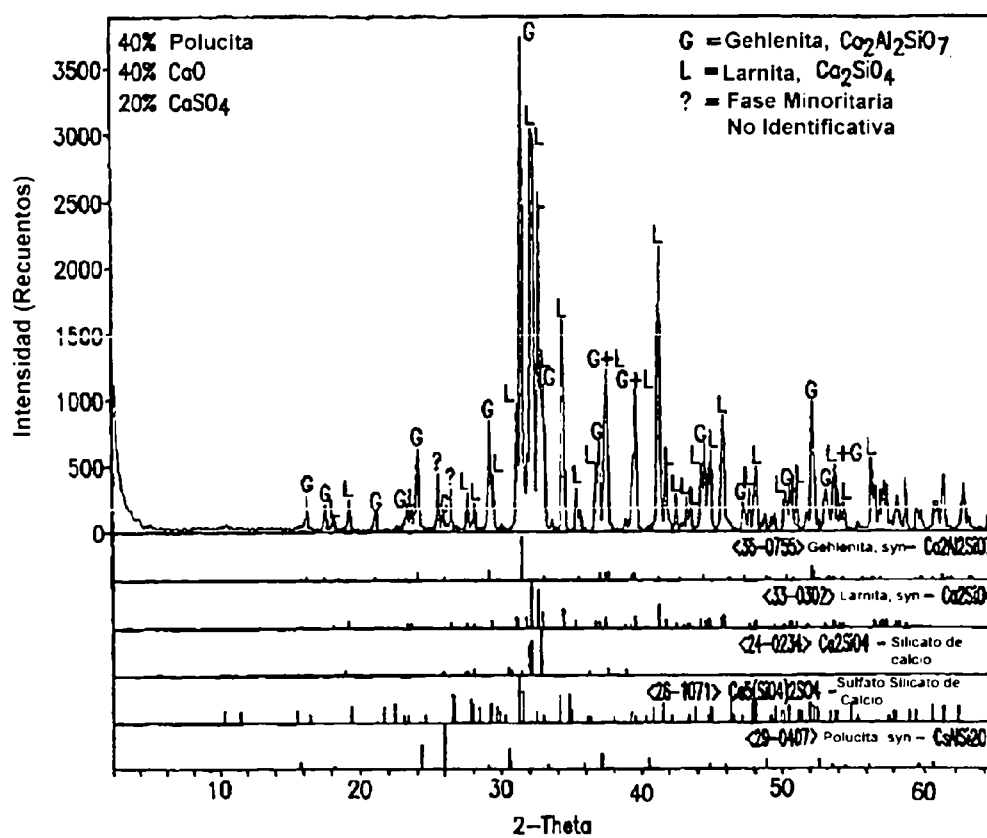


FIG. 6

Ca25/45/1000, polucita normal (~80% malla -200), gránulo fundido  
 Calentamiento/refrigeración programado a 10°C/min

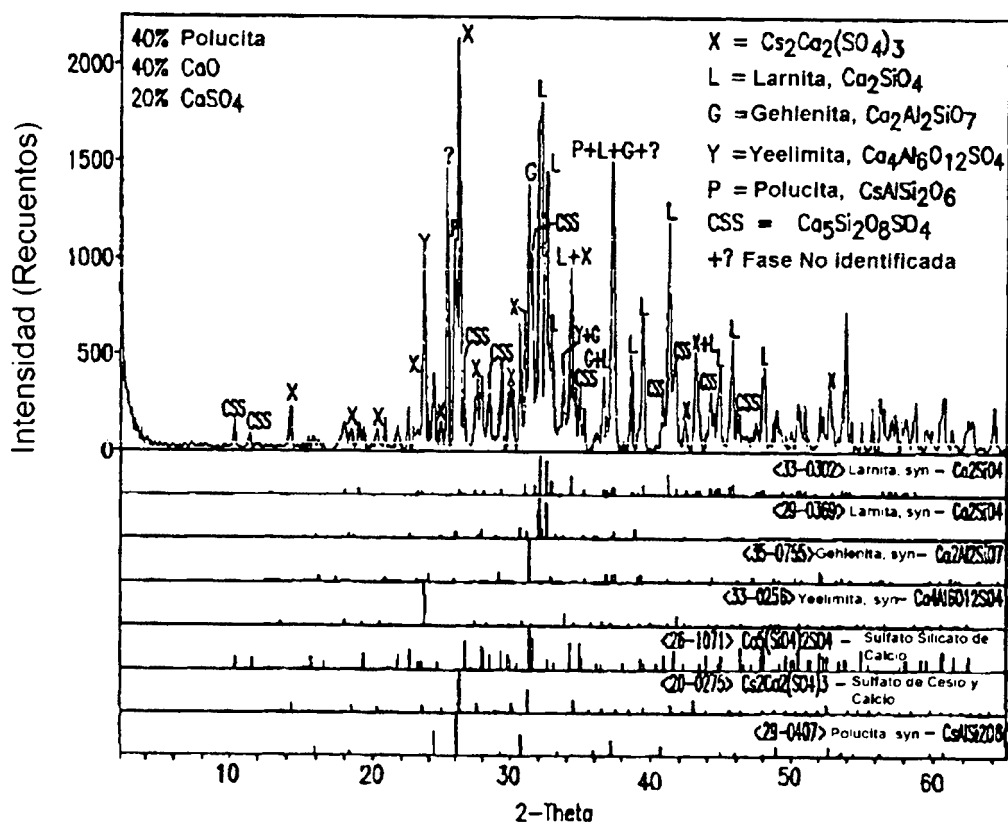


FIG. 7

Ca25/45/1200, polucita normal (~80% malla -200), gránulo fundido  
 Calentamiento/refrigeración programado a 10°C/min

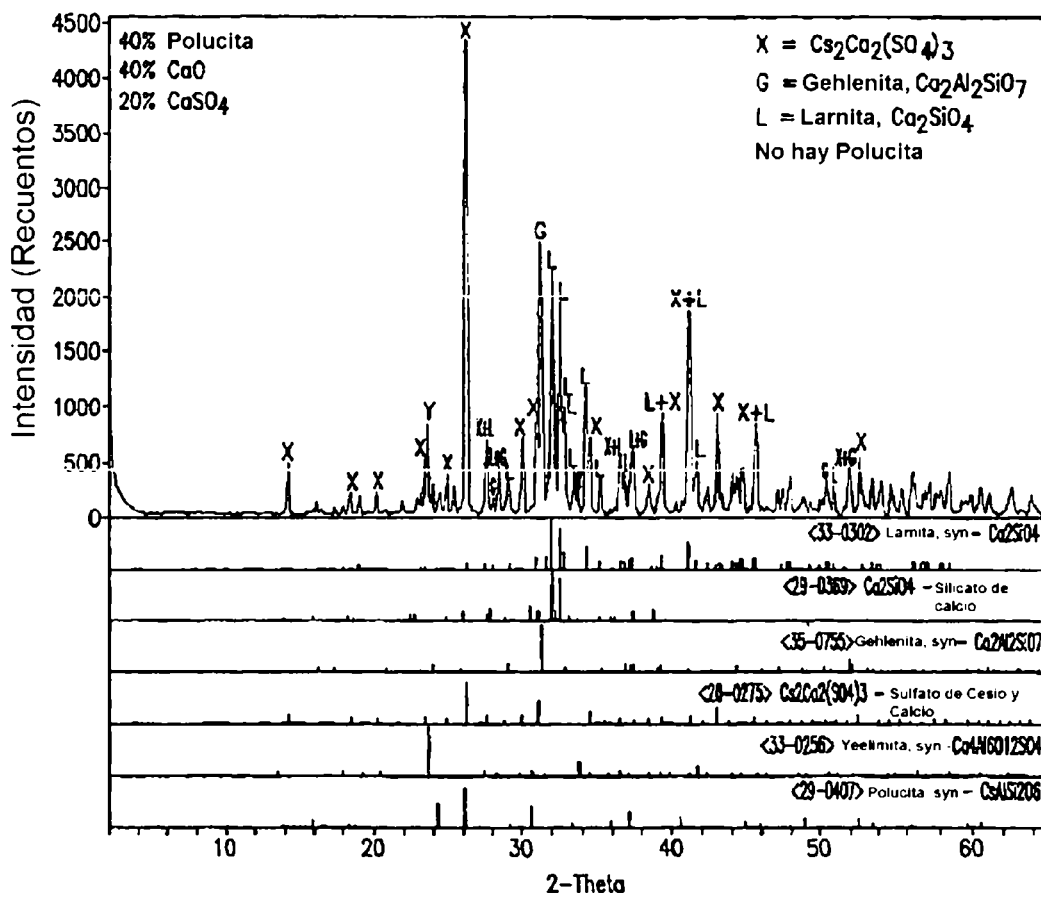


FIG. 8

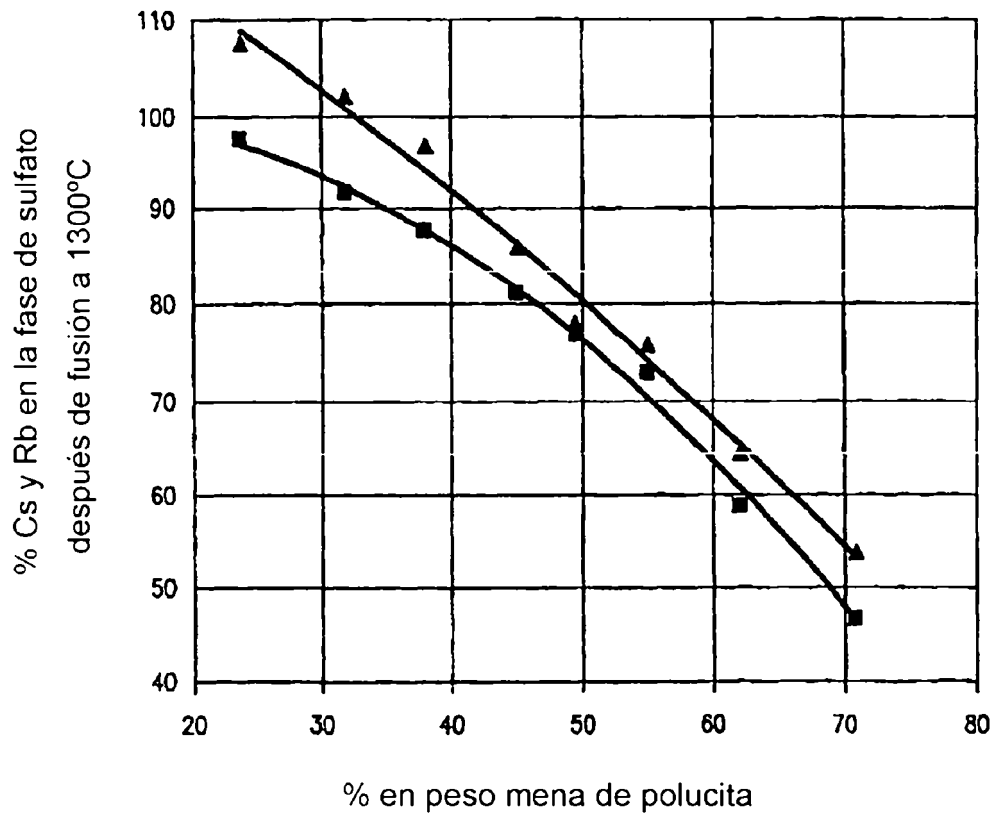


FIG. 9

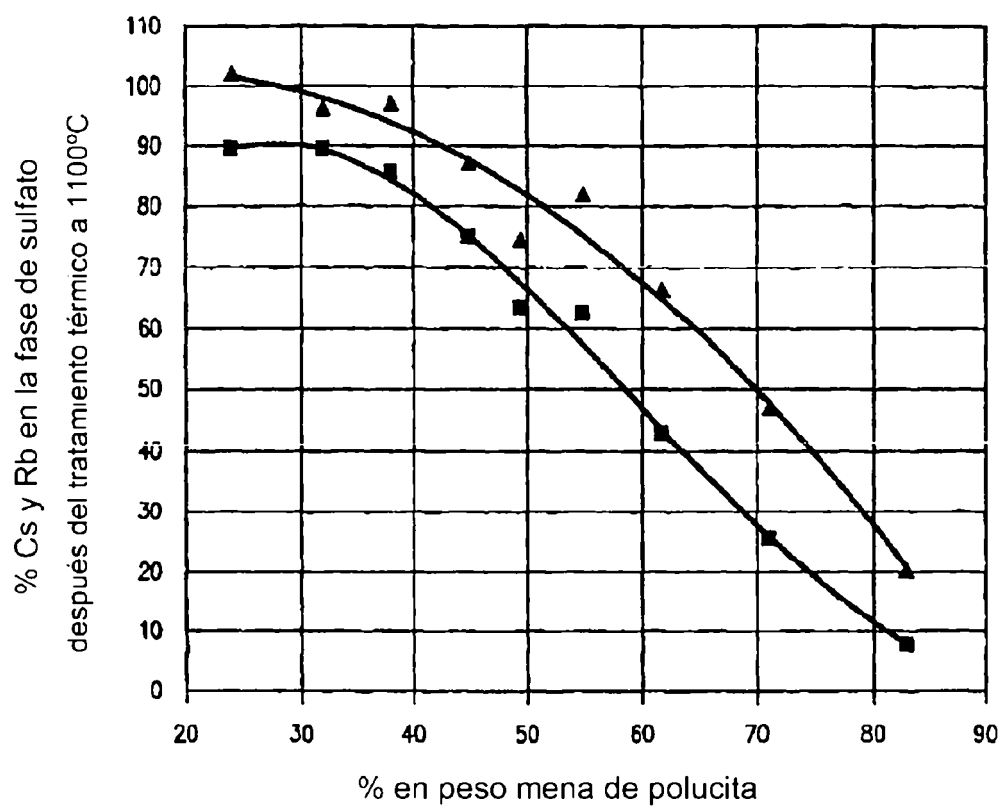


FIG. 10