

405613

23



P.- 51.749

943/72

405613

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.: C22B

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de AGENCE NATIONALE DE VALORISATION DE LA RECHERCHE
(A N V A R)

entidad francesa

con domicilio en Tour Aurore, Courbevoie (Altos del Sena),
Francia

por: "UN PROCEDIMIENTO DE TRATAMIENTO DE MINERALES, EN PARTI-
CULAR DE MINERALES FOSFATADOS"

(Clase Internacional C22b)

14.9.72

- 1 -

405613

23



La presente invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento de minerales, en particular de minerales fosfatados, tales como minerales fosfatados uraníferos.

5 Según un primer aspecto, la invención se refiere a un procedimiento para la extracción, a partir de los minerales, en particular de los minerales fosfatados, de los elementos metálicos que contienen, en particular tierras raras, itrio, y sobre todo uranio
10 eventualmente presente.

 Una extracción tal de elementos metálicos, presentes sólo en su mayoría en estado de trazas en los minerales, es del mayor interés, sobre todo si
15 puede efectuarse de manera industrial en los mismos lugares donde el mineral es extraído.

 Así, en lo que concierne al uranio, unos estudios geológicos recientes han permitido establecer que una gran parte del uranio disponible en la corteza terrestre se encuentra de una forma muy difundida, es decir en un contenido de 6000 ppm como
20 máximo, en diferentes minerales; entre ellos, los apatitos naturales parecen constituir una reserva particularmente interesante de uranio.

 Según un segundo aspecto, la invención se
25 refiere además a la extracción de flúor de los mine

405613



rales fosfatados que lo contienen, incluso en contenidos muy pequeños. Los minerales fosfatados de los que se desea extraer los elementos metálicos citados anteriormente pueden en efecto contener igualmente flúor. Este es por ejemplo el caso del fluorapatito, o de modo más preciso el apatito fosfacálcico fluorado, de fórmula teórica $(\text{PO}_4)_6\text{F}_2\text{Ca}$, que es uno de los constituyentes esenciales de los yacimientos de fosfatos naturales. Como se sabe, la acción fertilizante de este fluorapatito es aumentada considerablemente por eliminación previa del flúor.

La eliminación del flúor del fluorapatito puede hacerse por tratamiento de los fosfatos con ayuda de sílice, a temperaturas de al menos 1300 a 1400°C, como describe TROMÉL en "Phosphorsäure", 12, 65, 1952. Es conocido igualmente el descomponer el fluorapatito, a temperaturas inferiores a 1000°C, por acción del metafosfato de calcio o de anhídrido fosfórico, como describen, por ejemplo MONTEL y CHAUDRON en C.R. 233, 318 (1951), y MONTEL en el Bull, Soc. Chim. 19, 379 (1952). Estas últimas reacciones implican, sin embargo, la transformación de los grupos ortofosfóricos en grupos piro- y metafosfóricos.

Los procedimientos actualmente conocidos para efectuar la extracción del uranio de los minerales que

405613

23



lo contienen son de dos tipos: los procedimientos del primer tipo son procedimientos por disolución, separación y extracción por disolventes o sobre resinas cambiadoras, en las proximidades de la temperatura ordinaria.

5 Los procedimientos del segundo tipo son procedimientos por reacción mineral-cloro o mineral-gás clorhídrico, eventualmente en presencia de carbono, o de óxido de carbono, por tratamiento a una temperatura de aproximadamente 300 a 1500°C.

10 Los procedimientos del primer tipo han sido muy ampliamente estudiados, pero presentan como mayor inconveniente el necesitar una primera etapa de destrucción del retículo cristalino del mineral, y su puesta en práctica depende de este modo de la físico-química de las disoluciones.

15 Se han descrito procedimientos del segundo tipo, por ejemplo, en el artículo de V.J. Zienkiewicz y T. Adamski titulado "La cloración, el procedimiento de concentración más universal, y minerales de uranio",
20 Nucleonika IX, page. 587-599 (1964). Por otro lado, en la Patente de los Estados Unidos de América Nº 2.531.046 se describe un procedimiento que realiza una cloruración de minerales del tipo del fluorapatito; ahora bien, este procedimiento por cloruración es igualmente un pro
25 cedimiento propuesto para la extracción de uranio de los

405613

23



minerales que lo contienen. Permite obtener una sublimación del uranio en forma de cloruros o de oxiclорuros, y efectuar una condensación del producto sublimado en zonas frías apropiadas de la instalación.

5 Pero causa una destrucción parcial, e incluso a veces importante, de los minerales de partida, con formación de cloruros en general.

Según la patente de los Estados Unidos de América Nº 2.531.046, se sustituye por cloro una cantidad importante del flúor de los fluorapatitos, haciendo reaccionar estos últimos a temperatura elevada, en presencia de un gas apropiado que contiene cloro, que es preferiblemente cloro gaseoso o gas clorhídrico. Según este procedimiento, se deben constituir

15 aglomerados porosos de fluorapatito, por formación de una pasta tras evaporación del agua, preferiblemente en presencia de compuestos carbonados; durante la reacción de desplazamiento del flúor, este último se desprende prácticamente de modo exclusivo en forma de

20 gas fluorhídrico FH, siendo confirmado ésto por la necesidad que hay, según este procedimiento, de emplear igualmente vapor de agua en la reacción cuando es cloro gaseoso el que se utiliza como agente de cloración. Además, la única fracción del reactivo a base de cloro

25 empleado que se puede recuperar eventualmente con faci



405613

lidad, con vistas a su reciclaje en el procedimiento, es el Cl_2 o el ClH gaseoso en exceso con relación a la cantidad necesaria para la sustitución de átomos de flúor por átomos de cloro en el fluorapatito.

5 Además, el procedimiento según la patente citada presenta los inconvenientes importantes inherentes al empleo de un reactivo gaseoso cuyo transporte y manejo son difíciles, principalmente cuando se trata de explotar yacimientos geográficamente alejados de las instalaciones de producción de estos reactivos gaseosos, y de los que si hay un consumo importante se ha demostrado que hace el procedimiento poco económico, y de hecho inaplicable industrialmente.

15 Se ha encontrado ahora que se pueden extraer a partir de minerales, en particular de minerales fosfatados, las tierras raras, así como el itrio y el uranio y/o el flúor eventualmente presentes en los minerales citados, tratando estos últimos en estado pulverulento, a una temperatura de al menos 600°C y bajo presión normal, en una atmósfera constituida, al menos en parte, por un halogenuro o un oxihalogenuro, con exclusión de un fluoruro o un oxifluoruro, de un elemento de los grupos V ó VI de la tabla periódica de los elementos.

405613

23



Según una forma particularmente ventajosa de poner en práctica el procedimiento según la invención, se realiza el tratamiento térmico a una temperatura de al menos 600°C, preferiblemente una temperatura de al menos 800°C, y más ventajosamente aún a una temperatura de 800 a 1100°C, en condiciones de presión tales que el reactivo de halogenuro u oxihalogenuro sea gaseoso. En general, se prefiere la presión atmosférica, pero puede ser, por ejemplo, una presión inferior a la presión atmosférica, en particular si el gas empleado está diluido con otro gas, o eventualmente una presión superior a la presión atmosférica.

Los elementos de las tierras raras, o metales de las tierras raras, son los elementos de la serie de los lantánidos, es decir: lantano, cerio, praseodimio, neodimio, promecio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio y lutecio.

El itrio, elemento de número atómico 39, aunque no es en sí mismo un lantánido, se encuentra, como es sabido, en asociación con los elementos de las tierras raras, y sólo difícilmente puede ser separado de estos últimos.

De manera general, los halogenuros y oxihalogenuros empleados según la invención son seleccionados

405613



esencialmente entre los cloruros, los bromuros, los yoduros, y los oxiclорuros, los oxibromuros y los oxiyoduros de los elementos de los grupos V ó VI de la tabla periódica de los elementos.

5 Los halogenuros y oxihalogenuros que se emplean en la práctica son esencialmente el cloruro de nitrosilo, ClNO , el cloruro de sulfurilo, Cl_2SO_2 , el triclорuro de fósforo, Cl_3P , y el oxiclорuro de fósforo, Cl_3OP , aunque es igualmente conveniente otro
10 halogenuro u oxihalogenuro de un elemento de los grupos V ó VI de la tabla periódica de los elementos.

Por tanto, la presente invención tiene particularmente por objeto un procedimiento para la extracción, a partir de minerales, y en particular de
15 minerales fosfatados, de elementos metálicos, en particular tierras raras, itrio y uranio, y/o flúor eventualmente presentes en los minerales citados, por tratamiento de estos últimos en estado pulverulento, a
una temperatura de aproximadamente 1000°C , en una atmósfera constituida, al menos en parte, por cloruro
20 de nitrosilo ClNO , cloruro de sulfurilo Cl_2SO_2 , oxiclорuro de fósforo Cl_3OP , o triclорuro de fósforo Cl_3P .

Una variante particularmente ventajosa del procedimiento según la invención, utilizando cloruro
25 de nitrosilo ClNO , consiste en trabajar en una atmós-

405613

23



5 fera constituida por una mezcla de cloruro de nitrosilo ClNO y dióxido de nitrógeno, $\text{NO}_2\text{-N}_2\text{O}_4$, preparada a partir de este dióxido de nitrógeno NO_2 tratado por paso sobre un cloruro alcalino o alcalinotérreo, por ejemplo sobre cloruro de sodio o cloruro de calcio anhidro.

10 En esta forma particular de puesta en práctica del procedimiento según la invención, el reactivo gaseoso de partida es dióxido de nitrógeno NO_2 . Este último es tratado por paso sobre columnas que contienen cloruro de calcio anhidro. En el paso del gas sobre el cloruro de calcio se produce una reacción, semejante a la que ha sido descrita en la referente a los cloruros alcalinos, y que consiste en una transformación
15 ción parcial del dióxido de nitrógeno en cloruro de nitrosilo, como han mostrado CONSTANT y HATTERER, Bull. Soc. Chim. 6, 1888 (1969), y 11, 3806 (1969).

20 Del mismo modo, se puede obtener oxiclورو de fósforo, Cl_3PO , según una variante de la reacción descrita por MONTEL y CHAUDRON en C.R. 233, 318 (1951), poniendo en presencia de anhídrido fosfórico, entre 500 y 1000°C, un metafosfato alcalino o alcalinotérreo, o un pirofosfato alcalino o alcalinotérreo, por un lado, y un cloruro alcalino o alcalinotérreo por otro
25 lado. En particular, el anhídrido fosfórico puede ser

405613

23



obtenido por reducción del propio mineral fosfatado, según el método conocido que conduce a la fabricación de ácido ortofosfórico. En este último caso, los reactivos de partida a introducir son el carbono y el cloruro alcalino o alcalinotérreo.

Aunque no se desea en modo alguno estar limitado por ninguna teoría, se cree que el hecho que se ha observado, es decir que el rendimiento del tratamiento según la invención es tanto mejor para un tiempo de contacto dado, o que el tiempo necesario para obtener un mismo grado de desplazamiento y/o de extracción es tanto más pequeño, cuando el mineral posee una granulometría más fina, ha de atribuirse al hecho de que, cuanto más fina es la granulometría de la carga sólida, mejor es el contacto sólido-gas cuando se efectúa la reacción según la invención.

Los elementos metálicos extraídos en forma combinada son arrastrados, de modo general, por la fase gaseosa, pero se los puede fijar, si se desea, por simple condensación en una zona fría apropiada de la instalación. El flúor, por su parte, puede ser retenido por medio de un reactivo conveniente, como por ejemplo sílice.

La granulometría de la carga de fluorapatito no es crítica. No obstante, una variante particular

405613



mente ventajosa del procedimiento según la invención consiste en someter dicha carga sólida a una trituration previa.

5 El reactivo gaseoso empleado es, como ya se ha dicho, un halogenuro o un oxihalogenuro, con exclusión de un fluoruro o un oxifluoruro, de un elemento de los grupos V ó VI de la tabla periódica de los elementos. Los reactivos gaseosos particularmente preferidos son el cloruro de nitrosilo ClNO , eventual-
10 mente en mezcla con dióxido de nitrógeno, el cloruro de sulfurilo Cl_2SO_2 , el oxiclорuro de fósforo Cl_3OP , y el tricloruro de fósforo Cl_3P . El reactivo gaseoso citado puede no constituir más que una fracción de la atmósfera que rodea al fluorapatito a tratar,
15 consistiendo el resto de la atmósfera en aire o en un gas cualquiera inerte frente a los compuestos que hay que hacer reaccionar en las condiciones de la reacción.

En una forma de realización particularmente ventajosa del procedimiento según la invención, que
20 consiste en tratar un mineral de fluorapatito uranífero, o apatito fosfocálcico fluorado uranífero, se extraen del mineral de fluorapatito elementos metálicos particularmente interesantes, y se puede disponer además, después de la extracción citada, de un apa-
25 tito halogenado prácticamente exento de flúor, dotado

405613

23



de propiedades fertilizantes mejoradas.

5 Por otra parte es interesante indicar que, en ciertos casos, la separación de los elementos metálicos puede ser realizada antes de que la defluoración no esté a su vez demasiado avanzada; se puede limitar de este modo la cantidad de reactivos gaseosos empleados, en particular en el caso en que es la extracción de los elementos metálicos y no la desfluoración lo que constituye el objetivo principal.

10 El apatito halogenado prácticamente exento de flúor, por ejemplo el cloroapatito, preparado por el procedimiento según la invención, forma una disolución sólida con el fluoroapatito empleado. Más concretamente, éste último evoluciona progresivamente en el curso del procedimiento, por ejemplo hacia el cloroapatito, con el resultado de una mejora paralela de las propiedades fertilizantes del fósforo tratado.

20 Como es sabido por los especialistas en abonos, las propiedades fertilizantes de los fosfatos están efectivamente relacionados con la solubilidad de estos últimos en el ácido cítrico, o ácido hidroxí-3-carboxi-3-pentanodioico.

25 Se han efectuado por tanto ensayos para determinar la solubilidad del fluoroapatito de partida y la del cloroapatito obtenido según la invención en

14.9.72

405613

23



citrado de amonio amoniacal y en ácido cítrico (según las normas francesas NF U 42, 113, U 42 243 y U 42 212).

5 Como se mostrará en los ejemplos de ensayos que se detallan más adelante, el apatito halogenado prácticamente exento de flúor, por ejemplo el cloroapatito, es, como el fluoroapatito, prácticamente insoluble en el citrato de amonio amoniacal.

10 Por el contrario, los ensayos de solubilización en ácido cítrico permiten poner de manifiesto un aumento considerable de solubilidad entre el apatito halogenado prácticamente exento de flúor, por ejemplo el cloroapatito, obtenido por el procedimiento según la invención, y el fluoroapatito de partida.

15 Unos ensayos realizados sobre un fosfato natural que contenía, entre otros, uranio (en proporción de aproximadamente 3000 ppm.), han mostrado que más del 95% del uranio es extraído del fosfato; éste último, de una estructura fluoroapatítica originalmente, evoluciona hacia el cloroapatito, aunque el tratamiento según la invención puede permitir a la vez extraer el uranio y
20 aumentar el valor del fosfato como abono.

El fluoroapatito de partida puede ser, por lo tanto, un apatito fluorado cualquiera, natural o no, tal
25 como el fosfato de cola, o un apatito fluorado sintético

405613

230



5 El procedimiento de la invención no se limita al tratamiento del fluorapatito. De hecho, puede practicarse en condiciones equivalentes con minerales no apatíticos, como se verá en los ejemplos que se dan más adelante.

Así, el procedimiento según la invención puede aplicarse a la xenotima, que es un fosfato natural de itrio de fórmula teórica PO_4Y .

10 Este procedimiento es igualmente muy interesante a nivel industrial y económico, por el hecho de que los compuestos introducidos en el sistema para preparar el reactivo gaseoso son halogenuros, que eventualmente se consumen en pequeña proporción, y un gas que no se consume, o prácticamente no se consume, y puede por tanto ser reciclado en el procedimiento.

15 Además, la estructura del mineral es, por lo general, muy poco atacada, incluso inalterada, en este procedimiento de extracción, como se mostrará más adelante.

20 El consumo de energía y de reactivo, así como la formación de subproductos, se reducen por lo tanto a un mínimo.

25 Los elementos distintos del flúor extraídos en el procedimiento son preferiblemente recogidos por condensación sobre zonas frías apropiadas de la insta

405613



lación.

Aunque es difícil, en el estado actual de la técnica, determinar con precisión la naturaleza exacta del depósito recogido después de la extracción, se ha encontrado que el depósito formado en el procedimiento según la invención es esencialmente no halogenado, y se presenta en forma de un compuesto oxigenado. Hay, pues, liberación de una gran parte del halógeno combinado en la etapa anterior de extracción, y el halógeno citado puede ser reciclado de este modo, reduciendo con ello el consumo de halogenuro de partí-
5
10 da a un nivel muy bajo.

El procedimiento de la invención no está limitado a un mineral particular, y puede ser aplicado a numerosos minerales fosfatados, apatíticos o no, como por ejemplo el fosfato de cola, fosfatos naturales ura-
15 níferos, como los minerales de Langesundfjord (Noruega), de Naresto (Noruega), de Fukushima (Japón) o de Gascoyne (Oeste de Australia), o de xenotima (fosfato natural
20 de itrio de fórmula teórica PO_4Y).

El residuo del tratamiento está constituido esencialmente por el mineral desprovisto de los elementos extraídos: puede ser empleado por sus propiedades
25 propias (este es el caso de los apatitos uraníferos que pueden ser desfluorados por el tratamiento según la in-

405613

23 SE



vención y presentar así propiedades fertilizantes), o pueden ser devueltos al medio natural sin riesgo de contaminación; en el caso del apatito puede igualmente servir de producto de partida para la fabricación de ácido fosfórico exento de impurezas metálicas.

La invención se describe con más detalle en los ejemplos siguientes, que no la limitan en modo alguno.

10 EJEMPLO 1

Se utilizó dióxido de nitrógeno, $\text{NO}_2\text{-N}_2\text{O}_4$ como reactivo gaseoso de partida. Se le sometió a tratamiento haciéndolo pasar por columnas que contengan cloruro de calcio anhidro. En el paso del dióxido de nitrógeno a través del cloruro de calcio, se produce una reacción de transformación parcial del dióxido de nitrógeno en cloruro de nitrosilo. Se recogió de este modo, en una pieza enfriada por medio de una mezcla de hielo-sal, una mezcla de ClNO y $\text{NO}_2\text{-N}_2\text{O}_4$.

El mineral uranífero que había que hacer reaccionar se colocó en estado pulverulento en un crisol, y se calentó a aproximadamente 1000°C , en presencia del reactivo gaseoso citado anteriormente.

405613 23



5 El mineral tratado era un mineral uranífero africano, cuyo análisis medio antes del tratamiento revelaba que contenía 0,516% en peso de uranio, 0,87% en peso de CO_2 , 0,06% en peso de P_2O_5 , y 0,0133% en peso de flúor.

10 Después de un tratamiento durante 24 horas en las condiciones operatorias indicadas anteriormente, el contenido de uranio del mineral no era más que de 0,137% en peso. El contenido de uranio de los depósitos así formados sobre las zonas frías del equipo era de 6,28% en peso. Además, la estructura del mineral no estaba alterada prácticamente, como mostraron los espectros de rayos X.

15 EJEMPLO 2

20 Se operó como en el ejemplo 1, pero el mineral tratado era un mineral uranífero del Herault, mineral cuyo análisis medio antes del tratamiento reveló que comprendía 0,14% en peso de uranio, 10,32% en peso de CO_2 , 0,15% en peso de P_2O_5 , y 0,019% en peso de flúor.

25 El tratamiento durante 24 horas en las condiciones de trabajo indicadas en el ejemplo 1 condujo a una disminución muy importante en el contenido de ura-

405613

23 S



nio del mineral así tratado, que era entonces sólo de 0,008% en peso. El contenido de uranio de los depósitos formados sobre las zonas frías del equipo era de 0,60% en peso.

5

EJEMPLO 3

Se trabajó como en el ejemplo 1, pero el mineral tratado era un mineral uranífero de la Haute-Vienne, mineral cuyo análisis medio antes del tratamiento había revelado que comprendía 0,272% en peso de uranio, 0,17% en peso de CO_2 , 0,33% en peso de P_2O_5 y 0,098% en peso de flúor.

El tratamiento durante 24 horas en las mismas condiciones de trabajo que las indicadas en el ejemplo 1, condujo a una extracción importante, no siendo entonces el contenido de uranio del mineral así tratado más que de 0,034% en peso. El contenido de uranio de los depósitos formados sobre las zonas frías del equipo era de 2,130% en peso.

EJEMPLO 4

Se prosiguió durante 24 horas más, en las condiciones de trabajo precisadas en el ejemplo 1, el

14.9.72

405613

23 SEP



tratamiento de los minerales de los ejemplos 1, 2 y 3, respectivamente. Los resultados se indican en la Tabla I siguiente.

5

TABLA I

| Mineral tratado | Contenido de uranio al cabo de 48 horas de tratamiento (% en peso) | Contenido de uranio de los depósitos formados en el segundo período de 24 horas de tratam. (% en peso) |
|--------------------------|--|--|
| Mineral del Ejemplo 1 | 0,023 | 6,110 |
| 15 Mineral del ejemplo 2 | 0,005 | 0,119 |
| Mineral del ejemplo 3 | 0,015 | 0,910 |

20

EJEMPLO 5

Se operó como en el ejemplo 1, pero el mineral tratado era una muestra de mineral fosfatado de estructura apatítica, cuyo análisis medio antes del tratamiento

14.9.72



reveló que comprendía 0,311% en peso de uranio, 28,6% en peso de P_2O_5 , y 2,75% peso de flúor.

Al cabo de 24 horas de tratamiento en las mismas condiciones de trabajo que las indicadas en el ejemplo 1, el contenido de uranio de la muestra de mineral no era más que de 0,084% en peso, mientras que su contenido de flúor era aún de 1,80% en peso.

Se continuó el tratamiento durante 24 horas más, en las mismas condiciones; el contenido de uranio de la muestra de mineral tratado era entonces de 0,066% en peso y el contenido de flúor era de 1,56% en peso.

EJEMPLO 6

15

Se colocó un mineral uranífero idéntico al del ejemplo 1, en estado pulverulento, en un crisol, y se calentó a unos 800°C en presencia de cloruro de sulfurilo Cl_2SO_2 comercial como reactivo.

20

El contenido de uranio de los depósitos formados sobre las zonas frías del equipo era similar al que se conseguía con el tratamiento según el ejemplo 1, empleando cloruro de nitrosilo.

25

El espectro de rayos X permitió además descubrir una ligera alteración de la estructura, que se

405613

23 SE



puede reducir notablemente, e incluso suprimir, tra-
bajando en condiciones más suaves.

EJEMPLO 7

5

El mineral fosfatado sometido al tratamiento según la invención era un fluorapatito uranífero natural de la República Centroafricana.

10 El mineral uranífero citado que había que hacer reaccionar se colocó, en estado pulverulento, en un crisol, y se calentó a aproximadamente 1000°C en presencia de Cl_3OP , en condiciones tales que el Cl_3OP citado fuera gaseoso.

15 El oxiclорuro de fósforo, Cl_3OP utilizado como reactivo, había sido preparado por reacción de pirofosfato de calcio con cloruro de calcio, a unos 700°C.

20 El tratamiento durante aproximadamente 6 horas en las condiciones de trabajo que se indicaron anteriormente condujo a la formación de una disolución sólida de apatito fosfocálcico fluorado y apatito fosfocálcico clorado, y a una decoloración parcial del fosfato tratado, siendo el depósito obtenido en las zonas frías del equipo similar al obtenido en el
25 tratamiento, con la mezcla de $ClNO$ y $NO_2-N_2O_4$, del mi

405613

23



neral del ejemplo 1.

EJEMPLO 8

5 Se trató el mismo mineral que el del ejemplo
7, durante 6 horas aproximadamente a 600°C, en presen-
cia de tricloruro de fósforo comercial.

10 Se obtuvieron resultados similares a los del
ejemplo 7, es decir depósitos importantes en las zonas
frías del equipo, depósitos que contenían la parte prin-
cipal del uranio presente en el mineral, con decolora-
ción parcial simultánea del mineral citado, y sin alte-
ración notable de la estructura apatítica de este últi-
mo.

15

EJEMPLO 9

20 Se determinaron los parámetros cristalográfi-
cos de la estructura hexagonal del mineral apatítico
del ejemplo 7. Se encontró, para los parámetros de la
malla: $a = 9,364$ angstroms y $c = 6,899$ angstroms. Se
han determinado también los parámetros a y c del mismo
mineral tratado, respectivamente: 1) según el ejemplo
4; 2) en las mismas condiciones pero durante 80 horas
25 en lugar de 48 horas; 3) según el ejemplo 7; y 4) por

405613

23



cloro gaseoso, durante 24 horas a 1000°C.

Los resultados son recogidos en la tabla II siguiente.

5

TABLA II

| Parámetros cristalográficos | Mineral | | Tratamiento | | | |
|-----------------------------|---------|-------|-------------|-------|-------|--|
| | 1) | 2) | 3) | 4) | 5) | |
| a (en angstroms) | 9,364 | 9,417 | 9,458 | 9,458 | 9,634 | |
| c (en angstroms) | 6,899 | 6,864 | 6,852 | 6,860 | 6,766 | |

15

El estudio de los espectros de difracción de rayos X ha mostrado además que se formaban nuevas fases sólidas después del tratamiento 4), lo que indica claramente que los procedimientos de la técnica anterior, utilizando por ejemplo cloro gaseoso, atacaban la estructura apatítica del mineral, mientras que el procedimiento según la invención permite dejar esta última prácticamente inalterada.

25

405613

23



EJEMPLO 10

Se operó como en el ejemplo 1, siendo el mineral tratado xenotima o fosfato de itrio natural.

5 El tratamiento da lugar a la formación de un depósito, así como a un cambio de coloración del mineral.

10 El espectro de fluorescencia de rayos X del mineral bruto era muy tupido, a causa del gran número de compuestos elementales presentes en el mineral. El elemento preponderante era, naturalmente, el itrio. Pero los efectos de matriz particularmente complejos, no permitieron dar un valor, ni muy aproximado, del contenido en tanto por ciento de los diferentes elementos detectados.

15 Sin embargo, se ha determinado cualitativamente que el mineral bruto de xenotima contenía itrio y muy probablemente diversas tierras raras, estaño, titanio y hierro, entre otros.

20 Después del tratamiento según el ejemplo 1, se ha podido determinar, por fluorescencia de rayos X, la naturaleza de los principales elementos constitutivos del depósito marrón formado sobre las zonas frías del equipo. Estos elementos detectados eran:

25

23 SEP 1972



405613

Itrio (proporción importante)

| Rayas | | | |
|-------|--------------|---------|----------------|
| 5 | $K \alpha_1$ | orden 1 | $24^\circ, 80$ |
| | $K \alpha_2$ | | |
| | $K \beta_1$ | orden 1 | $21^\circ, 20$ |
| 10 | $K \beta_3$ | | |
| | $K \beta_1$ | orden 2 | $43^\circ, 15$ |
| | $K \beta_3$ | | |
| | $K \alpha_1$ | orden 2 | $48^\circ, 80$ |
| | $K \alpha_2$ | | |
| 15 | $K \alpha_1$ | orden 3 | $76^\circ, 50$ |
| | $K \alpha_2$ | | |

Hierro (proporción importante)

| Rayas | | |
|-------|--------------|----------------|
| 20 | $K \alpha_1$ | $57^\circ, 50$ |
| | $K \alpha_2$ | |
| 25 | $K \beta_1$ | $51^\circ, 71$ |
| | | |



405613

Estaño (proporción importante)

| | | | | |
|----|-------|-------------|---------|---|
| | Rayas | $K\alpha_1$ | | $14^\circ, 10$ |
| 5 | | $K\alpha_2$ | | |
| | | $K\beta_1$ | orden 1 | $12^\circ, 40$ |
| | | $K\beta_3$ | | |
| 10 | | $K\alpha_1$ | orden 2 | $28^\circ, 40$ |
| | | $K\alpha_2$ | | |
| | | $K\beta_1$ | orden 2 | interferente con las rayas $K\alpha$ del itrio |
| | | $K\beta_3$ | | |
| 15 | | $K\alpha_1$ | orden 3 | interferente con las rayas $K\beta$ orden del itrio |
| | | $K\alpha_2$ | | |
| | | $K\beta_1$ | orden 3 | $37^\circ, 85$ |
| | | $K\beta_3$ | | |

20

El arrastre de las tierras raras, aunque difícil de poner en evidencia por los medios actualmente conocidos, resulta muy probable, acompañando las tierras raras citadas al itrio, cuya proporción es sin embargo dominante.

25

405613

23



EJEMPLO 11

5 Se continuó durante 24 horas más, en las condiciones operatorias precisadas en el ejemplo 1, el tratamiento del mineral de xenotima del ejemplo 10. Se recogió todavía, en el curso de la segunda jornada de tratamiento, un depósito importante de itrio.

10 EJEMPLO 12

Se trataron diversos fluorapatitos en las condiciones indicadas en el ejemplo 1.

15 a) Tratamiento de fluorapatito sintético

20 Se preparó un apatito fluorado haciendo reaccionar pirofosfato de calcio con fluoruro de calcio. El apatito fluorado así preparado presentaba una granulometría muy fina, del orden de la micra en promedio.

25 Las dosificaciones del flúor y del cloro sobre el producto inicial y sobre el producto obtenido según la invención, por calentamiento durante aproximadamente 8 días, como se ha indicado en el ejemplo 1,



405613

dieron los resultados siguientes:

| | <u>F (% en peso)</u> | <u>Cl (% en peso)</u> |
|-----------------------|----------------------|-----------------------|
| Fluoroapatito inicial | 4,19 | 0 |
| 5 Producto final | 0,35 | 6,44 |

b) Tratamiento de un apatito fluorado natural

Se realizó el tratamiento descrito en el ejemplo 1 sobre un fosfato de cola en polvo proporcionado por la industria. Este fosfato es un fluoroapatito fosfocálcico prácticamente puro.

Un tratamiento de cinco días en las condiciones de trabajo indicadas anteriormente, condujo a una disolución sólida de fluoroapatito y de cloroapatito, habiendo sido sin embargo el ataque aparentemente completo sobre los granos más finos.

Se trituró entonces el producto anterior en un mortero de ágata, y después se sometió de nuevo a la reacción según la invención, durante 8 días más.

Se obtuvo así un apatito fosfocálcico, del que el 92% de los iones de flúor que contenía inicialmente había sido sustituido por iones de cloro.

25

14.9.72

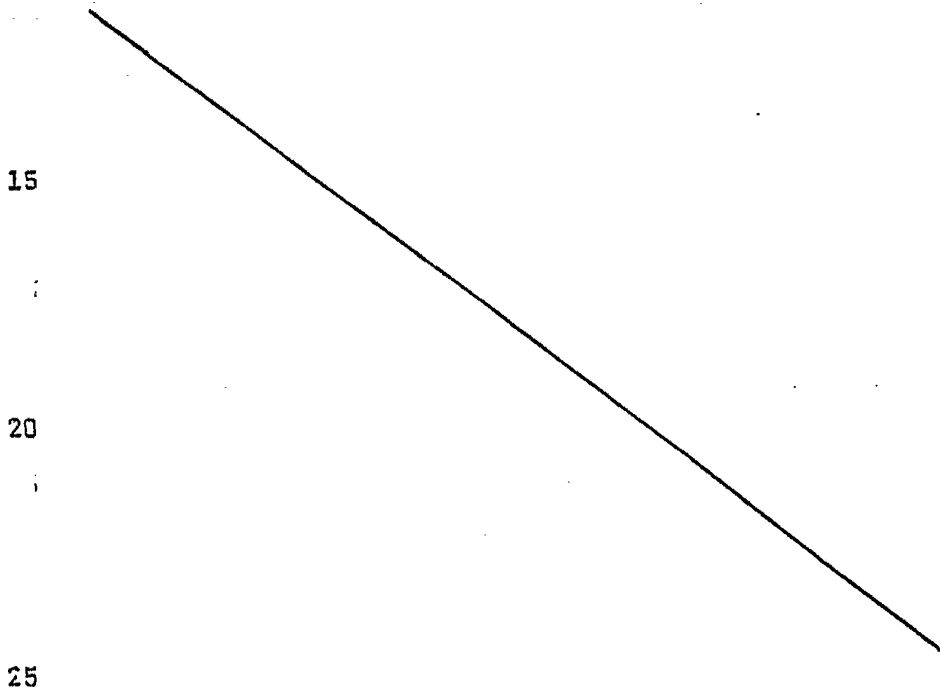
23 SET



405613

EJEMPLO 13

Se trabajó como en el ejemplo 1, de tal modo que la reacción de desplazamiento fuera muy
5 lenta. Así se pudo proceder a un estudio de su desarrollo, que se tradujo por los resultados indicados en la tabla III siguiente, en la que los parámetros cristalográficos de la malla hexagonal figuran en la primera columna (a y c para cada caso),
10 figurando el tanto por ciento de cloro en peso en el apatito considerado en la segunda columna.



405613 23



TABLA III

| | Parámetros cris talográficos (angstroms) | Tanto por cien to de cloro en peso |
|----|--|--|
| 5 | | |
| | Fluoroapatito inicial | |
| | a = 9,36 ₇ | 0% |
| | c = 6,88 ₂ | |
| 10 | Tratado durante 7 días | 2,87% |
| | a = 9,47 ₅ | |
| | c = 6,84 ₉ | |
| | Tratado durante 15 días | 3,91% |
| | a = 9,52 ₂ | |
| | c = 6,83 ₄ | |
| 15 | Tratado durante 23 días | 6,16% |
| | a = 9,60 ₀ | |
| | c = 6,79 ₇ | |
| | Tratado durante 28 días | 6,44% |
| 20 | a = 9,61 ₉ | |
| | c = 6,78 ₀ | |

25

14.9.72

- 30 -

405613

23 SET



EJEMPLO 14

5 Se trataron según la invención los mismos apatitos, fluorado sintético y natural, que en el ejemplo 12, empleando como reactivo gaseoso Cl_2SO_2 , y se obtuvieron así, con un rendimiento muy bueno, cloroapatitos igualmente apropiados para ser empleados posteriormente, por ejemplo, como abonos fosfatados después de su mezcla con otras fases sólidas.

10

EJEMPLO 15

Evaluación de las propiedades fertilizantes del cloroapatito.

15

20 Se efectuaron ensayos de solubilidad del fluoroapatito de partida y del cloroapatito obtenido por el procedimiento según la invención, en citrato de amonio amoniacal y en ácido cítrico, como es sabido por los expertos en la técnica (según las normas francesas NF U 42, 113, U 42 243 y U 42 212).

Se comprobó que el cloroapatito era siempre, como el fluoroapatito, prácticamente insoluble en el citrato de amonio amoniacal.

25

En lo que se refiere, sin embargo, a la solu-

405613



bilidad en ácido cítrico, se pudo poner de manifiesto un aumento considerable de solubilidad cuando se pasa del fluoroapatito al cloroapatito correspondiente por el procedimiento según la invención.

5 Los resultados obtenidos con diversos apatitos se indican en la tabla IV siguiente.

TABLA IV

| 10 | Producto | % en P_2O_5 en peso asimilable en el reactivo cítrico. | % de P_2O_5 en peso contenido en el producto |
|----|---|--|--|
| | Fluoroapatito sintético | 25,6 | 42,2 |
| 15 | Cloroapatito obtenido a partir de este fluoroapatito | 41,0 | ←-----100%-----> 40,9 |
| 20 | Fosfato de cola | 6,7 | ≈ 42 |
| | Fosfato anterior sometido al tratamiento de cloruración | 33,9 | ←-----83%-----> ≈ 40,9 |
| 25 | | | |

405613

23



Es oportuno hacer resaltar la solubilidad relativamente más importante del fluorapatito sintético sometido a ensayo, que ha de considerarse relacionada con su granulometría muy fina. Además, su tratamiento con cloruro de nitrosilo según la invención le hizo totalmente soluble en el reactivo cítrico, como indica la identidad, salvo errores experimentales, de los valores que figuran en la segunda línea de la tabla IV.

El fosfato de cola industrial es por sí mismo poco soluble. Una sustitución según la invención del 90% de los iones de flúor por iones de cloro permite conseguir una solubilidad de 83% del producto. Ha de indicarse que continuando la desfluoración se podría aumentar aún más esta solubilidad cítrica.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Francia, el 6 de Agosto de 1971, bajo el Nº 71 28.914 se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

- REIVINDICACIONES -

25 Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan

14.9.72

405613 23 SE



para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5 1. Un procedimiento de tratamiento de minerales, en particular de minerales fosfatados, para la extracción de las tierras raras, del itrio, así como del uranio y/o del flúor eventualmente presentes en los minerales citados, caracterizado por tratar los minerales citados, en estado pulverulento y a alta temperatura, en una atmósfera constituida, al menos en parte, por un halogenuro o un oxihalogenuro, con exclusión de un fluoruro o un oxifluoruro, de un elemento de los grupos V ó VI de la tabla periódica de los elementos, y por recoger los compuestos de las tierras raras, del itrio, del uranio y/o del flúor presentes en el efluente gaseoso.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho mineral es fluorapatito, xenotima o un mineral uranífero no apatítico.

20 3. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la atmósfera citada está constituida, al menos en parte, por cloruro de nitrosilo $ClNO$, cloruro de sulfurilo Cl_2SO_2 , oxiclорuro de fósforo Cl_3OP , o tricloruro de fósforo Cl_3P .

14.9.72

- 34 -

405613 23 S



4. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la atmósfera citada está constituida, al menos en parte, por una mezcla de cloruro de nitrosilo ClNO y dióxido de nitrógeno, siendo preparada la mezcla citada a partir de dióxido de nitrógeno NO_2 tratado por paso sobre un cloruro alcalino o alcalinotérreo.

5. Un procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la mezcla citada es preparada a partir de dióxido de nitrógeno NO_2 tratado por paso sobre cloruro de sodio o cloruro de calcio anhidro.

6. Un procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque dicho oxiclорuro de fósforo Cl_3OP es obtenido por reacción, entre 500 y 1000°C, con un cloruro alcalino o alcalinotérreo, de anhídrido fosfórico preparado de manera conocida en sí por reducción del propio mineral fosfatado.

7. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la temperatura de tratamiento es al menos de 600°C bajo presión normal.

8. Un procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la temperatura de tratamiento es de 800 a 1100°C aproximadamente, bajo una presión nor-

14.9.72

405613



mal.

5 9. Un procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la temperatura de tratamiento es del orden de 1000°C aproximadamente, bajo una presión normal.

10 10. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por recoger por condensación las sustancias presentes en el efluente gaseoso, y particularmente compuestos de las tierras raras, de itrio y/o de uranio.

15 11. Un procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque dichos compuestos de las tierras raras, de itrio y/o de uranio son compuestos esencialmente exentos de halógenos, en particular de los óxidos, y por reciclar en su mayor parte el gas entrante en la composición del reactivo gaseoso de ataque.

20 12. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por fijar por medio de sílice el flúor eventualmente desplazado en el curso del procedimiento.

13. Un procedimiento de tratamiento de minerales, en particular de minerales fosfatados.

 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

25

A handwritten signature in dark ink, appearing to be "Rz".

14.9.72

405613

23 SET 1972



Esta Memoria consta de treinta y siete ho-
jas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 23 SET. 1972
P.A.

Alberto de Eizaburu
Por Poder. *Arte*

Rey

14.9.72
EAS.-