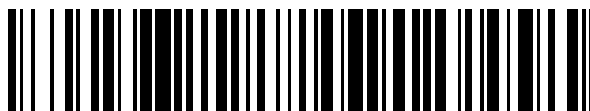


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 711 191**

51 Int. Cl.:

C22B 3/26 (2006.01)

C22B 34/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.06.2015 PCT/EP2015/063475**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.12.2015 WO15193314**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.06.2015 E 15728883 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2018 EP 3158092**

54 Título: **Procedimiento de extracción de tantalio y/o de niobio de una fase acuosa ácida y procedimiento de recuperación de tantalio y/o de niobio a partir de una fase acuosa ácida aplicando este procedimiento de extracción**

30 Prioridad:
17.06.2014 FR 1455539

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.04.2019

73 Titular/es:
**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (33.3%)
25, Rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D"
75015 Paris, FR;
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (33.3%) y
UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER (33.3%)**

72 Inventor/es:
**ARRACHART, GUILHEM;
DUHAMET, JEAN;
PELLET-ROSTAING, STÉPHANE;
TOURE, MOUSSA y
TURGIS, RAPHAËL**

74 Agente/Representante:
VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 711 191 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de extracción de tantalio y/o de niobio de una fase acuosa ácida y procedimiento de recuperación de tantalio y/o de niobio a partir de una fase acuosa ácida aplicando este procedimiento de extracción

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a un procedimiento que permite la extracción de tantalio o de niobio o de ambos elementos metálicos de una fase acuosa ácida en la que se encuentran.

10

También se refiere a un procedimiento que permite recuperar el tantalio o el niobio o ambos elementos metálicos a partir de una fase acuosa ácida en la que se encuentra(n) y aplicando este procedimiento de extracción.

15

La fase acuosa ácida de la que se puede(n) extraer o a partir de la cual se puede(n) recuperar el tantalio y/o el niobio mediante los procedimientos de acuerdo con la invención puede ser especialmente una solución de ataque ácido de un concentrado de un mineral natural de tantalio y/o niobio tal como un mineral de tipo tantalita, columbita, pirocloro, microlita, columbotantalita (también conocida con el nombre de "coltan"), estruverita o estibiotantalita, o una solución de ataque ácido de un concentrado procedente del tratamiento de un mineral natural diferente a un mineral de tantalio y/o niobio tal como un concentrado de una escoria de estaño o un concentrado compuesto por residuos de flotación de una casiterita.

20

No obstante, esta fase acuosa ácida también puede ser una solución de ataque ácido de un concentrado de un "mineral urbano" de tantalio y/o niobio, es decir, una solución obtenida a partir de una "mina" compuesta por residuos industriales y domésticos que comprende tantalio y/o niobio y, particularmente, por residuos de equipos eléctricos y electrónicos (también denominados "DEEE" o "D3E").

25

Estado de la técnica anterior

Con características químicas muy cercanas, el tantalio y el niobio se encuentran de forma natural en los mismos minerales naturales y, particularmente, en las columbotantalitas.

30

Aunque anteriormente solamente era un producto secundario de la explotación de las minas de estaño, el tantalio se ha convertido en estos últimos años en un metal muy buscado por su elevada resistencia a la corrosión. Se utiliza principalmente, en forma de polvos o hilos, en la fabricación de condensadores para electrónica y, en particular, para dispositivos electrónicos móviles (teléfonos portátiles, ordenadores portátiles, tabletas, etc.), pero también se utiliza en la producción de herramientas de corte o de torneado, de proyectiles de uso militar y se superaleaciones destinadas a la industria aeronáutica.

35

El niobio, aunque menos apreciado que el tantalio, representa sin embargo un metal esencial para algunos sectores industriales. De este modo, entra en la fabricación de aceros microaleados para conducciones de hidrocarburos y plataforma petroleras, de aceros inoxidable para la industria automovilística, así como en la producción de aleaciones y superaleaciones destinadas a la industria aeronáutica, a la industria nuclear, a la petroquímica, y a algunos aparatos médicos, tales como los aparatos de resonancia magnética nuclear.

40

En la actualidad, la recuperación del tantalio y del niobio a partir de un concentrado mineral se realiza sometiendo una solución acuosa, procedente del ataque de este concentrado por una mezcla de ácido fluorhídrico y ácido sulfúrico, a un tratamiento hidrometalúrgico.

45

Se utilizan habitualmente dos rutas diferentes:

50

- una primera ruta, denominada en los sucesivo ruta 1, que consiste en extraer conjuntamente el tantalio y el niobio de la solución acuosa, y posteriormente separar secundariamente ambos elementos entre sí; y
- una segunda ruta, denominada en los sucesivo ruta 2, que consiste en extraer sucesivamente el tantalio y el niobio de la solución acuosa jugando con la acidez de dicha solución.

55

En todos los casos, la extracción (conjunta o secuencial) del tantalio y del niobio se realiza mediante una fase orgánica que comprende o está compuesta de un extractante.

60

El uso potencial, como extractantes del tantalio y/o niobio, se ha estudiado para muchos compuestos orgánicos, entre los que se pueden citar el ácido bis-(2-etilhexil)fosfórico (o HDEHP), el óxido de trioctilfosfina (o TOPO), el dibenzo-18-corona -6 (o DB18C6), los fosfatos de tri-*n*-alquilo tales como el fosfato de tri-*n*-butilo (o TBP), cetonas tales como diisopropil cetona, diisopropilbutilcetona, *n*-butiletilcetona, metilisobutilcetona (o MIBK), ciclohexanona y acetofenona (referencias [2] a [5]), aminas tales como dimetilheptilacetamida y bis-2-etilhexilacetamida, aminas secundarias y terciarias tales como tri-*n*-octilamina, A1amine™ 336 y tri-*n*-decilamina, las sales de amonio cuaternario tales como los cloruros de tri-*n*-octilmetilamonio, de tri-*n*-octilpropilamonio y de cetilbencildimetilamonio, yoduro de tetrahexilamonio, hidróxido de tri-*n*-octilmetilamonio, sulfato de bis-tri-*n*-octilmetilamonio y nitrato de tri-*n*-

65

octilmetilamonio, así como los alcoholes de cadena larga tales como 1-octanol, 2-octanol y alcohol isoamílico.

Sin embargo, entre todos estos compuestos, solamente la MIBK, el TBP, la ciclohexanona y el 2-octanol se utilizan industrialmente en la actualidad.

5 No obstante, ninguno de estos extractantes es completamente satisfactorio.

10 En efecto, la MIBK, que es, de los cuatro extractantes anteriormente mencionados, el que se utiliza más habitualmente en el planeta, tiene una solubilidad en agua relativamente elevada (de aproximadamente un 2 % en masa), una elevada volatilidad y un punto de ignición (o punto de inflamabilidad) bajo (14 °C). Como resultado, la MIBK tiene problemas de seguridad porque los extractores-mezcladores y las bombas que se utilizan para recuperar el tantalio y el niobio a escala industrial, son susceptibles de producir cargas electrostáticas, es decir, chispas, que pueden, en presencia de MIBK, producir explosiones.

15 El TBP, que se utiliza mucho en Rusia y en India, tiene la ventaja de tener una solubilidad relativamente baja en agua (0,6 % en masa) y un punto de ignición elevado (193 °C). No obstante, es inestable en presencia de ácido fluorhídrico y sus productos de hidrólisis, como el fósforo(V), perjudican la pureza del tantalio y del niobio obtenidos al finalizar el tratamiento.

20 La ciclohexanona tiene, por su parte, una solubilidad muy alta en agua, de aproximadamente un 16 % en masa, lo que justifica su escaso uso.

25 Respecto al 2-octanol, aunque tiene la ventaja de tener una solubilidad muy baja en agua (< 0,1 % en masa), de ser poco volátil y de tener un punto de ignición relativamente elevado (71 °C), lo que hace que su uso sea menos peligroso que el de MIBK, tiene el doble inconveniente de tener una viscosidad relativamente elevada (8 mPa.s), lo que obliga a utilizarse en solución junto con un diluyente orgánica, y de tener una baja selectividad para el tantalio en presencia de una solución acuosa de acidez leve a moderada, que es el tipo de solución acuosa que se utiliza bien para separar el tantalio del niobio tras su extracción conjunta (ruta 1) o bien para extraer el tantalio sin extraer el niobio (ruta 2).

30 Para una descripción detallada de las diferentes ventajas e inconvenientes de la MIBK, del TBP, de la ciclohexanona y del 2-octanol, se invita al lector a consultar el artículo de revisión publicado por Z. Zhu y C. Y. Cheng, *Hydrometallurgy* 2011, 107, 1-12 (referencia [1]).

35 Desde la perspectiva de satisfacer las necesidades de tantalio y de niobio, en continuo aumento a nivel mundial y, en paralelo, para responder a una necesidad de valorizar los residuos industriales y urbanos que contienen estos metales, por motivos tanto de protección sanitaria y ambiental como de disminución del riesgo de escasez, sería deseable disponer de un compuesto que, teniendo al mismo tiempo una aptitud notable para extraer el tantalio y el niobio, bien de forma general exento de todos los inconvenientes que muestran los compuestos utilizados en la actualidad para extraer estos dos elementos metálicos de una fase acuosa.

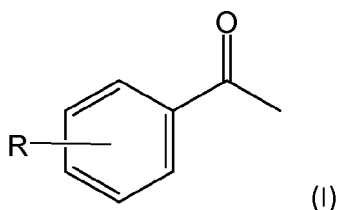
45 Sin embargo, en el marco de sus trabajos, los Inventores han comprobado que la 4-metilacetofenona, que tiene una solubilidad muy baja en agua (< 0,2 % en masa), un punto de ignición relativamente elevado (85,1 ± 8,8 °C), una viscosidad moderada (1,88 mPa.s) y que varía poco en presencia de una carga de cationes metálicos, y que, además, es estable en presencia de ácidos fuertes y, particularmente, de ácido fluorhídrico, permite extraer el tantalio y el niobio de una fase acuosa ácida y esto, de forma a la vez muy eficaz y con una elevada selectividad con respecto a otros elementos metálicos susceptibles de estar igualmente presentes en esta fase acuosa ácida tales como el hierro, níquel, plata, aluminio o manganeso.

50 Y es sobre este descubrimiento en lo que se ha basado la presente invención.

Exposición de la invención

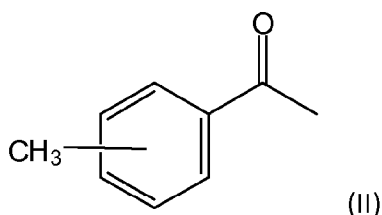
55 La invención tiene por objetivo, en primer lugar, un procedimiento de extracción de al menos un elemento metálico seleccionado entre tantalio y el niobio de una fase acuosa A1 ácida, que comprende al menos una etapa que comprende la puesta en contacto de la fase acuosa A1 con una fase orgánica, después, la separación de la fase acuosa A1 de la fase orgánica, y que se caracteriza por que la fase orgánica comprende una (alquil C₁ a C₄)-acetofenona como extractante.

60 Se recuerda que las (alquil C₁ a C₄)-acetofenonas son compuestos que tienen la fórmula (I) siguiente:



5 en la que R representa un grupo alquilo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, es decir, un grupo metilo, etilo, *n*-propilo, isopropilo, *n*-butilo, *sec*-butilo, isobutilo o *terc*-butilo, y puede estar en posición orto, en posición meta o en posición para respecto al grupo acetilo.

En el marco de la invención, se prefiere que la (alquil C₁ a C₄)-acetofenona sea una metilacetofenona, es decir, que tenga la fórmula (II) siguiente:



10 en la que el grupo metilo que tiene el grupo fenilo puede estar situado en posición orto, en posición meta o en posición para respecto al grupo acetilo.

15 De este modo, se distinguen:

- la 2-metilacetofenona (también denominada 1-(2-metilfenil)-etanona) y en la que el grupo metilo que tiene el grupo fenilo está situado en posición orto respecto al grupo acetilo;
- 20 - la 3-metilacetofenona (también denominada 1-(3-metilfenil)-etanona) y en la que el grupo metilo que tiene el grupo fenilo está situado en posición meta respecto al grupo acetilo; y
- la 4-metilacetofenona (también denominada 1-(4-metilfenil)-etanona) y en la que el grupo metilo que tiene el grupo fenilo está situado en posición para respecto al grupo acetilo.

25 Entre estas metilacetofenonas, se prefiere muy especialmente la 4-metilacetofenona que se designará más sencillamente "4-MAcPh" en lo sucesivo.

30 Por otro lado, en el marco de la invención, se prefiere que la fase orgánica esté compuesta por (alquil C₁ a C₄)-acetofenona, es decir, que no comprenda nada salvo este compuesto y, particularmente, que no comprenda diluyente orgánico, en cuyo caso, la (alquil C₁ a C₄)-acetofenona representa el 100 % en masa de la masa de la fase orgánica. En efecto, es más sencillo gestionar, a escala industrial, efluentes orgánicos de un solo componente que efluentes orgánicos de varios componentes. Además, la ausencia de diluyente orgánico, cuyo uso suele estar motivado por la necesidad de producir una diferencia de densidades adecuada para facilitar la separación entre las fases acuosa y orgánica, permite disminuir notablemente el volumen de fase orgánica necesario para aplicar el procedimiento.

35 No obstante, no hay que decir que completamente posible prever que la fase orgánica comprenda un extractante auxiliar, es decir, un segundo compuesto que tenga, también, una aptitud para extraer el tantalio y/o el niobio de una fase acuosa ácida, o bien un diluyente orgánico (por ejemplo, un diluyente orgánico de tipo alifático tal como *n*-dodecano, tetrapropileno hidrogenado o queroseno tal como el comercializado por la empresa TOTAL con la referencia comercial Isane IP-185) o incluso ambos.

40 En cuyo caso, la (alquil C₁ a C₄)-acetofenona representa ventajosamente al menos el 50 % en masa, preferentemente, al menos el 80 % en masa y, aún mejor, al menos el 85 % en masa de la masa de la fase orgánica.

45 De acuerdo con la invención, la fase acuosa A1 comprende ventajosamente un primer ácido mineral fuerte, que es el ácido fluorhídrico, y un segundo ácido mineral fuerte diferente al ácido fluorhídrico tal como, por ejemplo, el ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico o ácido clorhídrico, habiendo los inventores, efectivamente, constatado que la presencia conjunta de ácido fluorhídrico y de otro ácido mineral fuerte en la fase acuosa A1 produce coeficientes de distribución del tantalio y del niobio así como a rendimientos de extracción de estos dos elementos metálicos
50 significativamente más elevados que los obtenidos cuando esta fase acuosa solo comprende ácido fluorhídrico.

Entre los ácidos minerales fuertes que pueden estar presentes en la fase acuosa A1, junto con el ácido fluorhídrico,

se prefiere el ácido sulfúrico que, además de ser uno de los ácidos que produce coeficientes de distribución del tantalio y del niobio así como rendimientos de extracción de estos dos elementos metálicos más elevados (como se muestra en el ejemplo 2, más adelante), tiene la doble ventaja de ser el ácido mineral fuerte más barato del mercado, y de producir efluentes acuosos que son relativamente fáciles de tratar a escala industrial, ya que los iones sulfato presentes en dichos efluentes se puede eliminar en gran parte, junto con los iones fluoruro, mediante precipitación con cal.

Cuando la fase acuosa A1 comprende a la vez ácido fluorhídrico y un segundo ácido mineral fuerte, entonces, su concentración de ácido fluorhídrico es, preferentemente, menor que su concentración de segundo ácido mineral fuerte para reducir la cantidad de fluoruros producidos durante la aplicación del procedimiento de extracción de la invención. De este modo, normalmente, la concentración de ácido fluorhídrico de la fase acuosa A1 no supera 1,5 mol/l.

En el marco de la invención, se prefiere que la fase acuosa A1 tenga una concentración total en ácidos de 1,5 mol/l a 9,5 mol/l, en cuyo caso, esta fase acuosa comprende, preferentemente, una concentración de ácido fluorhídrico comprendida de 0,5 mol/l a 1,5 mol/l y una concentración del segundo ácido mineral fuerte comprendida de 1 mol/l a 9 mol/l.

En una primera realización del procedimiento de extracción de la invención, la fase acuosa A1 comprende tantalio pero no comprende niobio.

En este caso, la fase acuosa A1 tiene, preferentemente, una concentración total de ácidos comprendida de 3,5 mol/l a 9,5 mol/l y, aún mejor, de 6 mol/l a 8 mol/l, ya que esta gama de acidez se ha revelado, efectivamente, como la más adecuada para la extracción del tantalio.

Una fase acuosa de ese tipo comprende, por ejemplo, de 0,5 mol/l a 1 mol/l de ácido fluorhídrico y de 2,5 mol/l a 9 mol/l de ácido sulfúrico y, aún mejor, 0,5 mol/l de ácido fluorhídrico y de 5,5 a 7,5 mol/l de ácido sulfúrico.

En una segunda realización del procedimiento de extracción de la invención, la fase acuosa A1 comprende niobio pero no comprende tantalio.

En este caso, la fase acuosa A1 tiene, preferentemente, una concentración total de ácidos comprendida de 5 mol/l a 9,5 mol/l y, aún mejor, de 6 mol/l a 8 mol/l, ya que esta gama de acidez se ha revelado, efectivamente, como la más adecuada para la extracción del niobio.

Una fase acuosa de ese tipo comprende, por ejemplo, de 0,5 mol/l a 1 mol/l de ácido fluorhídrico y de 4,5 mol/l a 9 mol/l de ácido sulfúrico y, aún mejor, 0,5 mol/l de ácido fluorhídrico y de 5,5 mol/l a 7,5 mol/l de ácido sulfúrico.

En una tercera realización del procedimiento de extracción de la invención, la fase acuosa A1 comprende tantalio y niobio.

En este caso, se pueden prever dos realizaciones, dependiendo de si se desea extraer el tantalio y el niobio de manera conjunta o secuencial de la fase acuosa A1.

Efectivamente:

- para extraer de manera conjunta el tantalio y el niobio de la fase acuosa A1, entonces, dicha fase acuosa tiene, preferentemente, una concentración total de ácidos comprendida de 5 mol/l a 9,5 mol/l y, aún mejor, de 6 mol/l a 8 mol/l y comprende, por ejemplo, de 0,5 mol/l a 1 mol/l de ácido fluorhídrico y de 4,5 mol/l a 9 mol/l de ácido sulfúrico y, aún mejor, 0,5 mol/l de ácido fluorhídrico y de 5,5 mol/l a 7,5 mol/l de ácido sulfúrico; mientras que
- para extraer de manera secuencial el tantalio y el niobio de la fase acuosa A1, entonces, el procedimiento de la invención comprende sucesivamente, y en este orden:

* una primera etapa que comprende la puesta en contacto de la fase acuosa A1 con una primera fase orgánica que comprende la (alquil C₁ a C₄)-acetofenona, teniendo la fase acuosa A1, preferentemente, una concentración total de ácidos comprendida de 1,5 mol/l a 3,5 mol/l, después, la separación de la fase acuosa A1 de la primera fase orgánica, mediante la cual, el tantalio se extrae selectivamente de la fase acuosa A1; y

* una segunda etapa que comprende la puesta en contacto de la fase acuosa A1 con una segunda fase orgánica que comprende la (alquil C₁ a C₄)-acetofenona, teniendo la fase acuosa A1, preferentemente, una concentración total de ácidos comprendida de 5 mol/l a 9,5 mol/l y, aún mejor, de 6 mol/l a 8 mol/l, después, la separación de la fase acuosa A1 de la segunda fase orgánica, mediante la cual, el niobio se extrae de la fase acuosa A1.

El procedimiento de extracción que se acaba de describir se puede aprovechar especialmente para recuperar el tantalio y/o el niobio de una fase acuosa ácida en la que se encuentra(n) con vistas a producir tantalio y/o niobio bien en forma metálica (es decir, en el estado de oxidación 0) o bien en la forma de uno o varios compuestos tales como

el pentóxido de tantalio (Ta_2O_5), el nitruro de tantalio (TaN), el carburo de tantalio (TaC_x), el tantalato de litio, ($LiTaO_3$), el fluorotantalato de potasio (K_2TaF_7), el pentóxido de niobio (Nb_2O_5), el nitruro de niobio (NbN), el carburo de niobio (NbC_x), el niobato de litio, ($LiNbO_3$), etc.

5 También, la invención también tiene por objetivo un procedimiento de recuperación de al menos un elemento metálico seleccionado entre tantalio y niobio a partir de una fase acuosa A1 ácida, que comprende:

a) la extracción de dicho al menos un elemento metálico de la fase acuosa A1 con un procedimiento de extracción tal como se ha descrito anteriormente; y

10 b) la desextracción de dicho al menos un elemento metálico de la fase orgánica obtenida en la etapa a).

En una primera realización del procedimiento de recuperación de la invención, la fase orgánica obtenida en la etapa a) comprende tantalio pero no comprende niobio, en cuyo caso, b) comprende la puesta en contacto de la fase orgánica obtenida en la etapa a) con una fase acuosa, después, la separación de la fase orgánica de la fase acuosa, mediante la cual, el tantalio se desextrae de la fase orgánica.

La fase acuosa que sirve para desextraer el tantalio es ventajosamente una solución acuosa de una sal de sodio, potasio o amonio y, especialmente, una solución acuosa de oxalato de amonio que tiene una concentración de oxalato de amonio comprendida de 0,1 mol/l a 0,5 mol/l y, preferentemente, igual a 0,2 mol/l.

En una segunda realización del procedimiento de recuperación de la invención, la fase orgánica obtenida en la etapa a) comprende niobio pero no comprende tantalio, en cuyo caso, b) comprende la puesta en contacto de la fase orgánica obtenida en la etapa a) con una fase, después, la separación de la fase orgánica de la fase acuosa, mediante la cual, el niobio se desextrae de la fase orgánica.

La fase acuosa que sirve para desextraer el niobio puede ser especialmente una solución acuosa de un ácido, por ejemplo, de ácido sulfúrico, cuya acidez se selecciona para que el niobio no se pueda extraer, o se extraiga poco, mediante la (alquil C_1 a C_4)-acetofenona. De este modo, por ejemplo, en el caso en que esta fase acuosa sea la solución de ácido sulfúrico, entonces tiene, preferentemente, una concentración de ácido sulfúrico comprendida de 1 a 3 mol/l.

En una variante, también puede tratarse de una solución acuosa de una sal tales como las anteriormente mencionadas.

35 En una tercera realización del procedimiento de recuperación de la invención, la fase orgánica obtenida en la etapa a) comprende tantalio y niobio, en cuyo caso, b) comprende sucesivamente y en este orden:

- la desextracción del niobio de la fase orgánica, dicha desextracción comprende la puesta en contacto de la fase orgánica con una fase acuosa A2, después, la separación de la fase orgánica de la fase acuosa A2; y

40 - la desextracción del tantalio de la fase orgánica, dicha desextracción comprende la puesta en contacto de la fase orgánica con una fase acuosa A3, después, la separación de la fase orgánica de la fase acuosa A3.

La fase acuosa A2 puede ser del mismo tipo que la fase acuosa anteriormente descrita para desextraer el niobio en la segunda realización del procedimiento de recuperación de la invención, mientras que la fase acuosa A3 puede ser del mismo tipo que la fase acuosa anteriormente descrita para desextraer el tantalio en la primera realización del procedimiento de recuperación de la invención.

De acuerdo con la invención, la fase acuosa ácida A1 de la que se extrae(n) el tantalio y/o el niobio o a partir de la cual se recupera(n) el tantalio y/o el niobio es una solución de ataque ácido de un concentrado de un mineral natural o urbano que comprende tantalio y/o niobio.

Preferentemente, esta fase acuosa es una solución de ataque con ácidos fluorhídrico y sulfúrico de dicho concentrado.

55 Otras características y ventajas de la invención surgirán del complemento de la descripción siguiente, y que se refiere a los ensayos experimentales que han permitido validar el procedimiento de extracción de la invención, así como a un ejemplo de aplicación del procedimiento de recuperación de la invención en un esquema industrial de producción de tantalio y de niobio a partir de un concentrado de un mineral natural o urbano que comprende tantalio y niobio.

No hay que decir que este complemento de descripción solo se proporciona a título ilustrativo del objetivo de la invención, y en ningún caso debe interpretarse como una limitación de dicho objetivo.

Breve descripción de los dibujos

65 La figura 1 ilustra la influencia de la relación O/A sobre el rendimiento de extracción del tantalio (R_{Ta}) cuando este

se extrae de una fase acuosa ácida mediante fase orgánica compuesta de 4-MAcPh.

La figura 2 ilustra la influencia de la composición de ácido(s) de una fase acuosa ácida que comprende tantalio sobre el coeficiente de distribución (D_{Ta}) y el rendimiento de extracción (R_{Ta}) de dicho metal cuando este se extrae de esta fase acuosa mediante fase orgánica compuesta de 4-MAcPh.

5 La figura 3 ilustra la influencia de la acidez de una fase acuosa ácida que comprende tantalio y niobio sobre los coeficientes de distribución de estos metales (D_m) cuando estos se extraen de esta fase acuosa mediante fase orgánica compuesta de 4-MAcPh.

La figura 4 ilustra la superioridad de las propiedades extractantes de la 4-MAcPh respecto a MIBK y 2-octanol para la extracción del tantalio y del niobio.

10 La figura 5 ilustra la aptitud que presenta la 4-MAcPh para extraer selectivamente el tantalio de una fase acuosa ácida que comprende, además de tantalio, impurezas metálicas (hierro, níquel, plata, manganeso).

La figura 6 ilustra esquemáticamente un ejemplo de aplicación del procedimiento de recuperación de la invención en un esquema industrial de producción de tantalio y niobio a partir de un concentrado de un mineral natural o urbano que comprende tantalio y niobio; en dicha figura, los rectángulos numerados 1 a 4 representan extractores multietapa tales como los que se utilizan clásicamente para realizar extracciones líquido-líquido a escala industrial tales como, por ejemplo, los extractores compuestos por baterías de mezcladores-decantadores; por otra parte, los flujos de fase orgánica que entran y salen de estos extractores se simbolizan por un trazo continuo, mientras que los flujos de fase acuosa que entran y salen de dichos extractores se simbolizan por un trazo discontinuo.

20

Exposición detallada de realizaciones particulares

En los ejemplos siguientes, todas las medidas de concentración se realizaron mediante espectrometría de emisión atómica mediante antorcha de plasma, también conocida con la sigla ICP-AES.

25

Por otro lado, los coeficientes de distribución y los rendimientos de extracción se determinaron según las convenciones de dominio de las extracciones líquido-líquido, es decir que:

30

- el coeficiente de distribución de un elemento metálico M, denotado como D_M , entre una de dos fases, respectivamente orgánica y acuosa, es igual a:

$$D_M = \frac{[M]_{org.}}{[M]_{ac.}}$$

donde:

35

$[M]_{org.}$ = concentración del elemento metálico en la fase orgánica en el equilibrio de extracción (en mg/l); y
 $[M]_{ac.}$ = concentración del elemento metálico en la fase acuosa en el equilibrio de extracción (en mg/l).

40

- el rendimiento de extracción de un elemento metálico M, denotado como R_m y expresado en porcentaje, es igual a:

donde:

$$R_M = \frac{D_M}{D_M + \left(\frac{A}{O}\right)} \times 100$$

45

D_M = coeficiente de distribución del elemento metálico;

A/O = relación entre los volúmenes (para una extracción en modo discontinuo) donde los caudales (para una extracción en modo continuo) de las fases acuosa y orgánica.

Ejemplo 1: Extracción de tantalio de una fase acuosa ácida - Influencia de la relación O/A

50

La influencia de la relación O/A (que es la inversa de la relación A/O definida anteriormente) sobre la extracción de tantalio desde una fase acuosa ácida con la 4-MAcPh se estudió mediante una serie de ensayos de extracción que se realizaron en tubos, usando:

55

- como fases orgánicas, fases compuestas por 4-MAcPh; y
- como fases acuosas ácidas, alícuotas de una solución acuosa que comprendía 9,49 g/l de tantalio en forma de hexafluorotantalato de amonio (NH_4TaF_6), 0,50 mol/l de ácido fluorhídrico (HF) y 3 mol/l de ácido sulfúrico (H_2SO_4); y variando la relación volumétrica entre las fases orgánicas y acuosas de 0,25 a 5.

60

Las fases orgánicas y acuosas se pusieron en contacto entre sí durante 30 minutos a temperatura ambiente (20-23 °C), con agitación, después se separaron entre sí por decantación.

Los resultados de estos ensayos se muestran en la figura 1 que ilustra, en forma de curva, la evolución del

rendimiento de extracción del tantalio, denotado como R_{Ta} y expresado en porcentaje, en función de la relación volumétrica O/A utilizada.

5 Como se puede ver en esta figura, el rendimiento de extracción del tantalio aumenta con el aumento de la relación O/A hasta que esta relación alcanza el valor de 1. Por tanto, la extracción del tantalio es eficaz ($R_{Ta} = 99,66\%$) y se mantiene constante para relaciones O/A mayores de 1.

Los ensayos recogidos en los ejemplos siguientes se realizaron, por tanto, usando relaciones volumétricas O/A de 1 salvo indicación en contra.

10 **Ejemplo 2: Extracción de tantalio de una fase acuosa ácida -Influencia de la composición de ácido(s) de la fase acuosa ácida**

15 La influencia de la composición de ácido(s) que tiene una fase acuosa ácida sobre la extracción del tantalio cuando este se extrae de esta fase acuosa con la 4-MAcPh se evaluó mediante una serie de ensayos de extracción que se realizaron en tubos, usando:

- como fases orgánicas, fases compuestas por 4-MAcPh; y
- como fases acuosas ácidas, las soluciones acuosas S1 a S5 siguientes:

20 S1: 9,69 g/l de tantalio en forma de pentacloruro de tantalio ($TaCl_5$) y 1,15 mol/l de HF;
S2: 8,35 g/l de tantalio en forma de $TaCl_5$, 0,93 mol/l de HF y 3 mol/l de HNO_3 ;
S3: 8,31 g/l de tantalio en forma de $TaCl_5$, 0,92 mol/l de HF y 3 mol/l de ácido fosfórico (H_3PO_4);
S4: 7,77 g/l de tantalio en forma de $TaCl_5$, 0,86 mol/l de HF y 3 mol/l de ácido clorhídrico (HCl);
25 S5: 9,24 g/l de tantalio en forma de $TaCl_5$, 0,996 mol/l de HF y 3 mol/l de H_2SO_4 .

Las fases orgánicas y acuosas se pusieron en contacto entre sí durante 30 minutos a temperatura ambiente (20-23 °C), con agitación, después se separaron entre sí por decantación.

30 Los resultados de estos ensayos se muestran en la figura 2 que ilustra, en forma de diagrama de barras, la variación del coeficiente de distribución del tantalio, denotado como D_{Ta} , tal como se obtiene en función de las soluciones S1 a S5 (barras rayadas) y el rendimiento de extracción del tantalio, denotado como R_{Ta} y expresado en porcentaje (barras blancas), tal como se obtiene para cada una de estas soluciones.

35 Esta figura muestra que se obtiene un coeficiente de distribución del tantalio ligeramente superior a 1 para una solución acuosa que contiene solamente ácido fluorhídrico como ácido (solución S1) y que se obtienen coeficientes de distribución del tantalio superiores a 15 cuando a dicha solución se añade otro ácido mineral fuerte (soluciones S2 a S5), obteniéndose los mejores resultados cuando este ácido mineral fuerte es ácido clorhídrico (solución S4, $D_{Ta} = 26,58$) o ácido sulfúrico (solución S5, $D_{Ta} = 21,72$).

40 **Ejemplo 3: Extracción del tantalio y del niobio de una fase acuosa ácida -Influencia de la acidez de la fase acuosa ácida**

45 La influencia de la acidez que tiene una fase acuosa ácida sobre la extracción del tantalio y del niobio cuando ambos se extraen de esta fase acuosa con la 4-MAcPh se estudió mediante una serie de ensayos de extracción que se realizaron en tubos, usando:

- como fases orgánicas, fases compuestas por 4-MAcPh; y
- como fases acuosas ácidas, soluciones acuosas que comprendían de 1,85 a 1,59 g/l de tantalio en forma de NH_4TaF_6 , de 2,14 a 1,63 g/l de niobio en la forma de hexafluoronioobato de amonio (NH_4NbF_6), 0,5 mol/l de HF y de 1 a 9 mol/l de H_2SO_4 .

55 Las fases orgánicas y acuosas se pusieron en contacto entre sí durante 30 minutos a temperatura ambiente (20-23 °C), con agitación, después se separaron entre sí por decantación.

Los resultados de estos ensayos se muestran en la figura 3 que ilustra la evolución del coeficiente de distribución, denotado como D_m , tal como se obtiene para el tantalio por una parte (línea discontinua A) y para el niobio, por otra (línea discontinua B) en función de la concentración inicial de H_2SO_4 , expresada en mol/l, de las fases acuosas ácidas.

60 Esta figura muestra que las propiedades extractantes de la 4-MAcPh permiten prever, cuando se desea recuperar a la vez el tantalio y el niobio a partir de una misma fase acuosa ácida que comprende a la vez ácido fluorhídrico y ácido sulfúrico, dos esquemas de extracción diferentes, es decir:

- 65 - un primer esquema que consiste en extraer de forma conjunta el tantalio y el niobio con acidez elevada, es decir, llevando la concentración total de ácidos en esta fase a un valor al menos igual a 5 mol/l y, aún mejor, al menos

igual a 6 mol/l (por ejemplo, mediante la presencia en esta fase de 0,5 mol/l de HF y de al menos 5,5 mol/l de H₂SO₄), después, separar el tantalio del niobio desextrayendo el niobio de la fase orgánica resultante mediante una fase acuosa ácida cuya concentración total en ácidos no supera 3,5 mol/l como, por ejemplo, una fase acuosa que comprende 0,5 mol/l de HF y como máximo 3 mol/l de H₂SO₄; y

- 5 - un segundo esquema que consiste en extraer en primer lugar selectivamente el tantalio llevando la concentración de ácidos en la fase acuosa A1 a un valor que no supere 3,5 mol/l (por ejemplo, mediante la presencia en esta fase de 0,5 mol/l de HF y como máximo 3 mol/l de H₂SO₄), después extraer de forma secundaria el niobio llevando la concentración de ácidos en la fase acuosa A1 a un valor al menos igual a 5 mol/l y, aún mejor, al menos igual a 6 mol/l (por ejemplo, mediante la presencia en esta fase de 0,5 mol/l de HF y de al menos 5,5 mol/l de H₂SO₄).

En los dos esquemas, el tantalio presente en la fase orgánica se puede desextraer seguidamente de esta mediante una fase acuosa que comprende una sal de sodio, de potasio o de amonio tal como oxalato de amonio ((NH₄)₂C₂O₄), por ejemplo, en 0,2 mol/l, como se muestra en el ejemplo 6, más adelante.

En el segundo esquema, el niobio presente en la fase orgánica se puede desextraer seguidamente de esta de la misma forma que en el primer esquema, es decir, mediante una fase acuosa ácida cuya concentración total en ácidos no supere 3,5 mol/l.

20 **Ejemplo 4: Extracción del tantalio y del niobio de una fase acuosa ácida - Comparación de las propiedades extractantes de la 4-MAcPh, de la MIBK y el 2-octanol**

Se llevó a cabo un estudio para comparar la aptitud de la 4-MAcPh para extraer el tantalio y el niobio de una fase acuosa ácida que tiene MIBK y 2-octanol.

25 Para ello, se llevaron a cabo una serie de ensayos de extracción en tubos, usando:

- como fases orgánicas, fases constituidas bien por 4-MAcPh, bien por MIBK, bien por 2-octanol; y
- como fases acuosas ácidas, soluciones acuosas que comprendían de 1,85 a 1,59 g/l de tantalio en forma de NH₄TaF₆, de 2,14 a 1,63 g/l de niobio en forma de NH₄NbF₆, 0,5 mol/l de HF y de 1 a 9 mol/l de H₂SO₄.

Las fases orgánicas y acuosas se pusieron en contacto entre sí durante 30 minutos a temperatura ambiente (20-23 °C), con agitación, después se separaron entre sí por decantación.

35 Los resultados de estos ensayos se muestran en la figura 4 que ilustra la evolución del coeficiente de distribución, denotado como D_m, como se obtiene, por una parte, para el tantalio con la 4-MAcPh (línea discontinua A_{Ta}), la MIBK (línea discontinua B_{Ta}) y 2-octanol (línea discontinua C_{Ta}), y, por otra parte, para el niobio con la 4-MAcPh (línea discontinua A_{Nb}), la MIBK (línea discontinua B_{Nb}) y 2-octanol (línea discontinua C_{Nb}) en función de la concentración inicial de H₂SO₄, expresada en mol/l, de las fases acuosas ácidas.

40 Esta figura pone de manifiesto un perfil de extracción similar para los tres extractantes.

Por el contrario, muestra que la 4-MAcPh produce los coeficientes de distribución más elevados para el intervalo de acidez estudiado, con un coeficiente de distribución comprendido de 6,86 a 14,65 para el tantalio y de 0 a 2,17 para el niobio.

También muestra que el coeficiente de distribución del tantalio es menor de 1 cuando este se extrae con 2-octanol de una solución acuosa con 0,5 mol/l de HF y 1 mol/l de H₂SO₄ y que se produce una solubilización de la MIBK para valores de acidez mayores de 0,5 mol/l de HF y 6 mol/l de H₂SO₄.

50 **Ejemplo 5: Extracción de tantalio de fases acuosas ácidas que imitan una solución acuosa ácida procedente de un DEEE**

La aptitud de la 4-MAcPh para extraer el tantalio de una solución acuosa ácida sin extraer las impurezas metálicas que también pudieran estar presentes en dicha solución se comprobó mediante una serie de ensayos de extracción que se realizaron en tubos, usando:

- como fases orgánicas, fases compuestas por 4-MAcPh; y
- como fases acuosas ácidas, soluciones acuosas que imitan una solución acuosa ácida procedente de un DEEE y que comprendían de 0,19 a 0,10 g/l de tantalio en forma de NH₄TaF₆, de 0,19 a 0,10 g/l de hierro (Fe³⁺), de 0,20 a 0,10 g/l de níquel (Ni²⁺), de 0,19 a 0,10 g/l de plata (Ag¹⁺), de 0,20 a 0,10 g/l de manganeso (Mn²⁺), 0,5 mol/l de HF y de 1 a 9 mol/l de H₂SO₄.

65 Las fases orgánicas y acuosas se pusieron en contacto entre sí durante 30 minutos a temperatura ambiente (20-23 °C), con agitación, después se separaron entre sí por decantación.

Los resultados de estos ensayos se muestran en la figura 5 que ilustra la evolución del coeficiente de distribución, denotado como D_m , como se obtiene, por una parte, para el tantalio (línea discontinua A) y, por otra parte, para el hierro, níquel, plata y manganeso (línea recta B) en función de la concentración inicial de H_2SO_4 , expresada en mol/l, de las fases acuosas ácidas.

5 Esta figura muestra que ni el hierro ni el níquel ni la plata ni el manganeso se extraen con la 4-MAcPh, a diferencia del tantalio que, por su parte, se extrae muy eficazmente con este compuesto con un coeficiente de distribución que alcanza un valor de 148 para una concentración de H_2SO_4 de 6 mol/l.

10 Los resultados obtenidos en el marco del presente ejemplo, tomados junto con los resultados obtenidos en el marco del ejemplo 4, permiten considerar que debería ser posible extraer el tantalio y el niobio de una solución acuosa ácida sin que el resto de los elementos metálicos presentes en dicha solución se extraigan mediante la regulación de la concentración de ácido(s) fuerte(s) de dicha solución hasta un valor comprendido entre 6 mol/l y 9 mol/l.

15 **Ejemplo 6: Desextracción del tantalio de una fase orgánica compuesta por 4-MAcPh**

La posibilidad de desextraer el tantalio de una fase orgánica compuesta por 4-MAcPh de la que previamente se ha extraído se comprobó mediante ensayos de extracción/desextracción que se realizaron en tubos, y que consistieron en:

- 20
- extraer el tantalio de una fase acuosa ácida que comprendía 0,89 g/l de tantalio, 0,5 mol/l de HF y 3 mol/l de H_2SO_4 mediante una fase orgánica compuesta de 4-MAcPh; después
 - desextraer el tantalio de la fase orgánica mediante una fase acuosa que comprende 0,2 mol/l de oxalato de amonio.

25 En ambos casos, las fases orgánicas y acuosas se pusieron en contacto entre sí, en una relación O/A de 0,5, durante 30 minutos a temperatura ambiente (20-23 °C), con agitación, después se separaron entre sí por decantación.

30 Los coeficientes de distribución y los rendimientos de extracción del tantalio, tales como se obtuvieron en estos ensayos, se muestran en la tabla I siguiente.

Tabla I

Parámetros	Extracción	Desextracción
D_{Ta}	176,05	2,00
R_{Ta} (%)	99,43	50

35 Además de confirmar la excelente aptitud que presenta la 4-MAcPh para extraer el tantalio de una solución acuosa ácida, esta tabla muestra que es posible, una vez se ha extraído el tantalio de la 4-MAcPh, desextraerlo posteriormente de esta, especialmente mediante una fase acuosa que comprende oxalato de amonio.

40 **Ejemplo 7:**

Se hace referencia ahora a la figura 6, que ilustra un ejemplo de aplicación, en forma de un ciclo, del procedimiento de recuperación de la invención en un esquema industrial de producción de tantalio y de niobio, por ejemplo, en forma de pentóxidos, a partir de un concentrado de un mineral natural o urbano que comprende tantalio y niobio.

45 En este ejemplo de aplicación, la fase acuosa A1 ácida es, por ejemplo, una solución acuosa sulfofluorhídrica que se ha obtenido tratando un concentrado de un mineral natural o urbano que comprende tantalio y niobio con una mezcla de HF y H_2SO_4 y posterior filtración de la solución obtenida en esta etapa de tratamiento.

50 Puede mostrar contenidos de tantalio y niobio relativamente importantes, es decir, superiores a 1 g/l, pero también puede comprender otros muchos elementos metálicos como níquel, manganeso, hierro, plata, aluminio, circonio, titanio, etc., en cantidades no despreciables.

Como se observa en la figura 6, un ciclo del procedimiento de recuperación de la invención comprende:

- 55
- una etapa denominada "Extracción simultánea de Ta/Nb", que consiste en extraer a la vez el tantalio y el niobio de la fase acuosa A1 y que se desarrolla en el extractor 1;
 - una etapa denominada "Desextracción de Nb", que consiste en desextraer el niobio de la fase orgánica obtenida en la "Extracción simultánea de Ta/Nb", y que se desarrolla en el extractor 2; y
 - una etapa denominada "Desextracción de Ta", que consiste en desextraer el tantalio de la fase orgánica obtenida en la "Desextracción de Nb" y que se desarrolla en el extractor 3.
- 60

Concretamente, la "Extracción simultánea de Ta/Nb" se realiza introduciendo, en el extractor 1, la fase acuosa A1 varias veces en contacto, en contracorriente, con una fase orgánica compuesta por 4-MAcPh, estando seguida cada

puesta en contacto por una separación de las fases acuosa y orgánica.

Como se ha indicado anteriormente, es preferible que, para esta extracción simultánea, la fase acuosa A1 tenga una concentración total en ácidos de 5 mol/l a 9,5 mol/l y, aún mejor, de 6 mol/l a 8 mol/l con un máximo de 1,5 mol/l de HF, siendo el resto H₂SO₄. Esta fase acuosa A1 comprende, por ejemplo, 0,5 mol/l de HF y 6 mol/l de H₂SO₄.

De esta forma, como se muestra en la figura 6, un aporte de ácido sulfúrico concentrado se prevé ventajosamente en el conducto que sirve para alimentar el extractor 1 con la fase acuosa A1 para permitir, si fuera necesario, un ajuste de la acidez con sulfúrico de esta fase acuosa hasta un valor al menos igual a 4 mol/l antes de que entre en este extractor.

La fase orgánica que sale del extractor 1, que está cargada de tantalio y de niobio, se dirige al extractor 2 de vuelta a la "Desextracción de Nb", mientras que la fase acuosa que sale del extractor 1, que está exenta de tantalio y de niobio pero en la que se encuentran el resto de elementos metálicos, se envía al rechazo.

La "Desextracción de Nb" se realiza introduciendo, en el extractor 2, la fase orgánica varias veces en contacto, en contracorriente, con una fase acuosa A2 que comprende de 1 mol/l a 3 mol/l de H₂SO₄, estando seguida cada puesta en contacto por una separación de las fases acuosa y orgánica. La fase acuosa A2 comprende, por ejemplo, 1 mol/l de H₂SO₄.

La fase acuosa que sale del extractor 2, que está cargada de niobio, se envía a una unidad denominada "Tratamiento de Nb", en la que esta fase acuosa se somete a un tratamiento que permite recuperar y convertir, por ejemplo, en pentóxido de niobio (Nb₂O₅), el niobio presente en esta fase.

Este tipo de tratamiento, que es conocido por sí mismo, consiste, por ejemplo, en hacer precipitar el niobio en la forma de hidróxido Nb(OH)₅ por adición de hidróxido de amonio, después, tras la recuperación del precipitado así formado mediante decantación, filtración, o cualquier otro método de separación sólido/líquido, calcinar este precipitado a una temperatura de aproximadamente 900 °C para convertir el hidróxido en Nb₂O₅.

La fase orgánica que sale del extractor 2, que está cargada de tantalio pero exenta de niobio, se dirige al extractor 3 de vuelta a la "Desextracción de Ta".

La "Desextracción de Ta" se realiza introduciendo, en el extractor 3, la fase orgánica varias veces en contacto, en contracorriente, con una fase acuosa A3 que comprende una sal de amonio, por ejemplo, oxalato de amonio ((NH₄)₂C₂O₄) a una concentración de 0,2 mol/l, estando seguida cada puesta en contacto por una separación de las fases acuosa y orgánica.

La fase acuosa que sale del extractor 3, que está cargada de tantalio, se envía a una unidad denominada "Tratamiento de Ta", en la que esta fase acuosa se somete a un tratamiento que permite recuperar y convertir, por ejemplo en pentóxido de tantalio (Ta₂O₅), el tantalio presente en esta fase.

En este punto, igualmente, este tipo de tratamiento es conocido por sí mismo. Consiste, por ejemplo, en hacer precipitar el tantalio en forma de óxido (NH₄)₂Ta₂O₆ por adición de hidróxido de amonio, después, tras la recuperación del precipitado así formado mediante decantación, filtración, o cualquier otro método de separación sólido/líquido, calcinar este precipitado a una temperatura comprendida de 750 a 1300 °C para convertir el óxido en Ta₂O₅.

La fase orgánica que sale del extractor 3, que está exenta de niobio y de tantalio, en cuando a la misma, se dirige a un cuarto extractor (extractor 4) en el que se somete a un tratamiento que permite la purificación para su reutilización en el ciclo siguiente. Este tratamiento consiste, por ejemplo, a introducir, en el extractor 4, esta fase orgánica varias veces en contacto, en contracorriente, con una solución acuosa de H₂SO₄ diluido, lo que permite también equilibrar previamente la fase orgánica en H₂SO₄ antes de que se reutilice en el ciclo siguiente.

REFERENCIAS CITADAS

- [1] Z. Zhu y C. Y. Cheng, *Hydrometallurgy* 2011,107,1-12 5
 [2] I. M. Gibalo y D. S. A1badri, *Vestn. Mosk. Univ., Ser. II. Khim.* 1969, 2, 98-101
 [3] N. I. Kassikova et al., *Proceedings of 3rd BMC-2003*, Ohrid, Macedonia
 [4] RU 2 198 844B
 [5] Rapport de l'Ames Laboratory, Iowa State College, R. A. Foos et H.A. Wilhelm, 1954,10-18

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de extracción de al menos un elemento metálico seleccionado entre tantalio y niobio de una fase acuosa A1 ácida, que comprende al menos una etapa que comprende la puesta en contacto de la fase acuosa A1 con una fase orgánica, después, la separación de la fase acuosa A1 de la fase orgánica, y que se **caracteriza por que** la fase orgánica comprende una (alquil C₁ a C₄)-acetofenona como extractante.
2. Procedimiento de extracción de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la (alquil C₁ a C₄)-acetofenona es una metilacetofenona, y preferentemente la 4-metilacetofenona.
3. Procedimiento de extracción de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, **caracterizado por que** la (alquil C₁ a C₄)-acetofenona representa al menos el 50 % en masa de la masa de la fase orgánica y preferentemente el 100 % en masa de la masa de la fase orgánica.
4. Procedimiento de extracción de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** la fase acuosa A1 comprende un primer y un segundo ácidos minerales fuertes, siendo el primer ácido mineral fuerte el ácido fluorhídrico.
5. Procedimiento de extracción de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado por que** el segundo ácido mineral fuerte es ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico o ácido clorhídrico.
6. Procedimiento de extracción de acuerdo con la reivindicación 4 o la reivindicación 5, **caracterizado por que** la fase acuosa A1 tiene una concentración de ácido fluorhídrico inferior a su concentración de segundo ácido mineral fuerte.
7. Procedimiento de extracción de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, **caracterizado por que** la fase acuosa A1 tiene una concentración de ácido fluorhídrico comprendida de 0,5 mol/l a 1,5 mol/l y una concentración del segundo ácido mineral fuerte comprendida de 1 mol/l a 9 mol/l.
8. Procedimiento de extracción de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7, **caracterizado por que:**
 bien la fase acuosa A1 comprende tantalio pero no comprende niobio, y la fase acuosa A1 tiene una concentración total de ácidos comprendida de 3,5 mol/l a 9,5 mol/l, mediante la cual, el tantalio se extrae de la fase acuosa A1;
 bien la fase acuosa A1 comprende niobio pero no comprende tantalio, y la fase acuosa A1 tiene una concentración total de ácidos comprendida de 5 mol/l a 9,5 mol/l, mediante la cual, el niobio se extrae de la fase acuosa A1;
 bien la fase acuosa A1 comprende tantalio y niobio, y la fase acuosa A1 tiene una concentración total de ácidos comprendida de 5 mol/l a 9,5 mol/l, mediante la cual, el tantalio y el niobio se extraen simultáneamente de la fase acuosa A1.
9. Procedimiento de extracción de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 8, **caracterizado por que** la fase acuosa A1 comprende tantalio y niobio y por que el procedimiento comprende sucesivamente en este orden:
 - una primera etapa que comprende la puesta en contacto de la fase acuosa A1 con una primera fase orgánica que comprende la (alquil C₁ a C₄)-acetofenona, teniendo la fase acuosa A1 una concentración total de ácidos de 1,5 mol/l a 3,5 mol/l, después, la separación de la fase acuosa A1 de la primera fase orgánica, mediante la cual, el tantalio se extrae selectivamente de la fase acuosa A1; y
 - una segunda etapa que comprende la puesta en contacto de la fase acuosa A1 con una segunda fase orgánica que comprende la (alquil C₁ a C₄)-acetofenona, teniendo la fase acuosa A1 una concentración total de ácidos de 5 mol/l a 9,5 mol/l, después, la separación de la fase acuosa A1 de la segunda fase orgánica, mediante la cual, el niobio se extrae de la fase acuosa A1.
10. Procedimiento de extracción de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 9, **caracterizado por que** el segundo ácido mineral fuerte es el ácido sulfúrico.
11. Procedimiento de recuperación de al menos un elemento metálico seleccionado entre tantalio y niobio a partir de una fase acuosa A1 ácida, **caracterizado por que** comprende:
 a) la extracción de dicho al menos un elemento metálico de la fase acuosa A1 con un procedimiento de extracción de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10; y
 b) la desextracción de dicho al menos un elemento metálico de la fase orgánica obtenida en la etapa a).
12. Procedimiento de recuperación de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado por que** la fase orgánica obtenida en la etapa a) comprende tantalio pero no comprende niobio y por que b) comprende la puesta en contacto de la fase orgánica obtenida en la etapa a) con una fase acuosa, después, la separación de la fase orgánica de la

fase acuosa, mediante la cual, el tantalio se desextrae de la fase orgánica.

5 13. Procedimiento de recuperación de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado por que** la fase orgánica obtenida en la etapa a) comprende niobio pero no comprende tantalio y por que b) comprende la puesta en contacto de la fase orgánica obtenida en la etapa a) con una fase acuosa, después, la separación de la fase orgánica de la fase acuosa, mediante la cual, el niobio se desextrae de la fase orgánica.

10 14. Procedimiento de recuperación de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizado por que** la fase orgánica obtenida en la etapa a) comprende tantalio y niobio y por que b) comprende sucesivamente en este orden:

- la desextracción del niobio de la fase orgánica, dicha desextracción comprende la puesta en contacto de la fase orgánica con una fase acuosa A2, después, la separación de la fase orgánica de la fase acuosa A2; y
- la desextracción del tantalio de la fase orgánica, dicha desextracción comprende la puesta en contacto de la fase orgánica con una fase acuosa A3, después, la separación de la fase orgánica de la fase acuosa A3.

15 15. Procedimiento de extracción de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 o procedimiento de recuperación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, **caracterizado por que** la fase acuosa ácida A1 es una solución de ataque ácido de un concentrado de un mineral natural o urbano que comprende tantalio y/o niobio y, preferentemente una solución de ataque con ácidos fluorhídrico y sulfúrico.

20

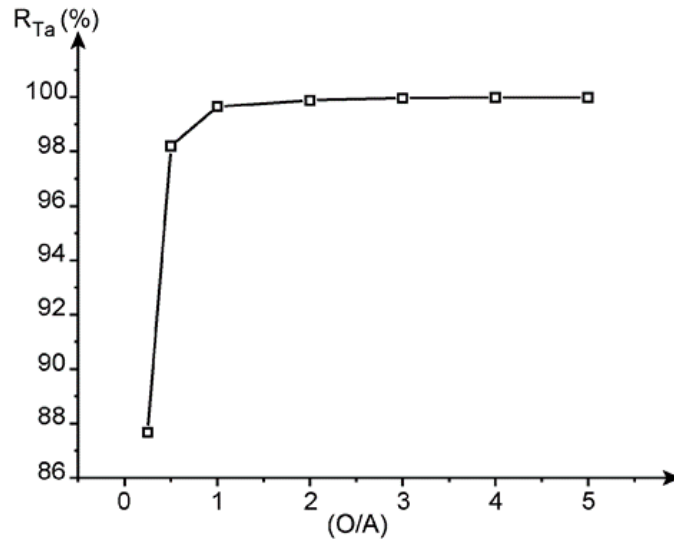


FIG. 1

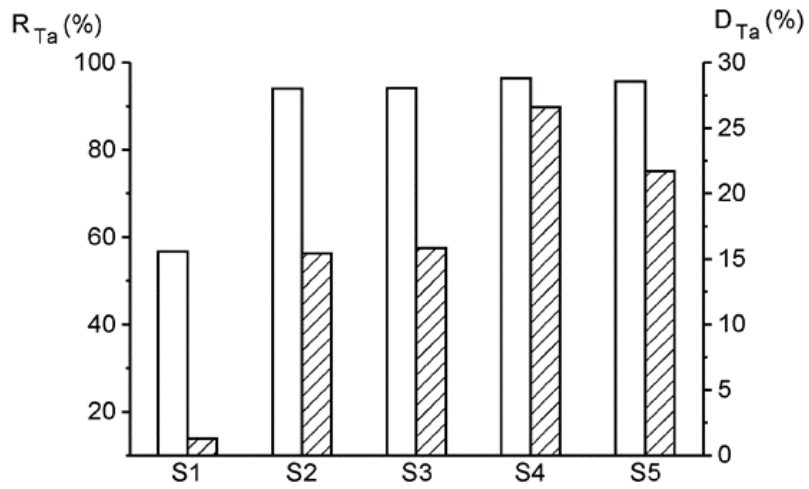
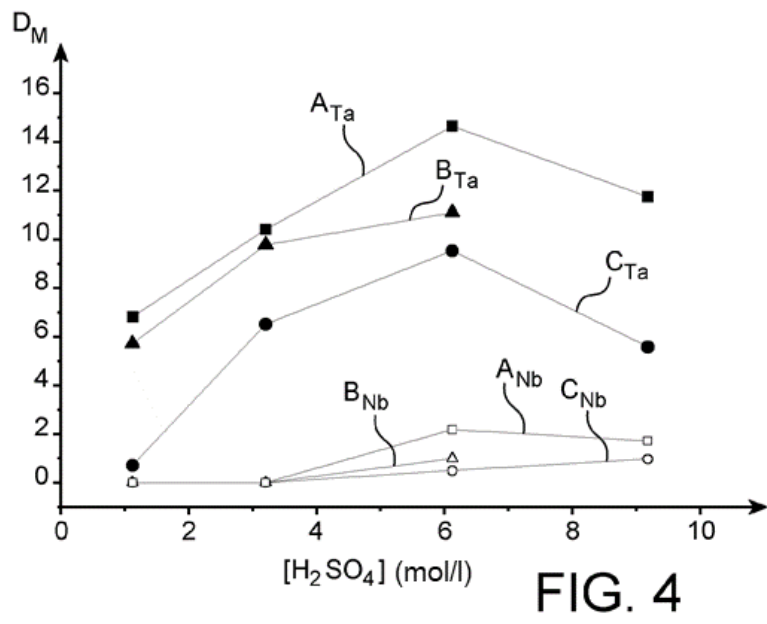
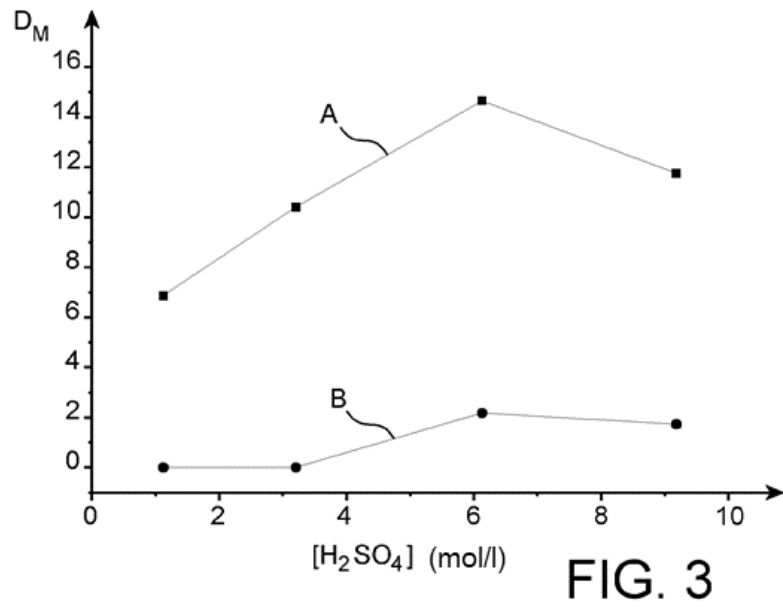


FIG. 2



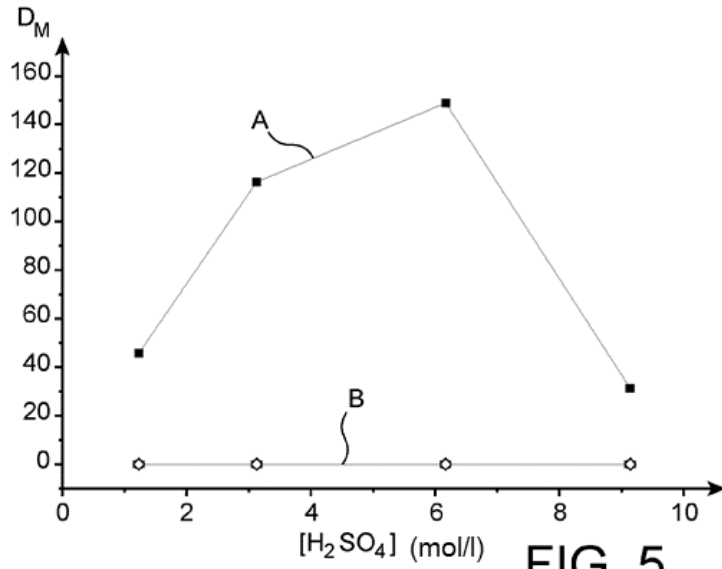


FIG. 5

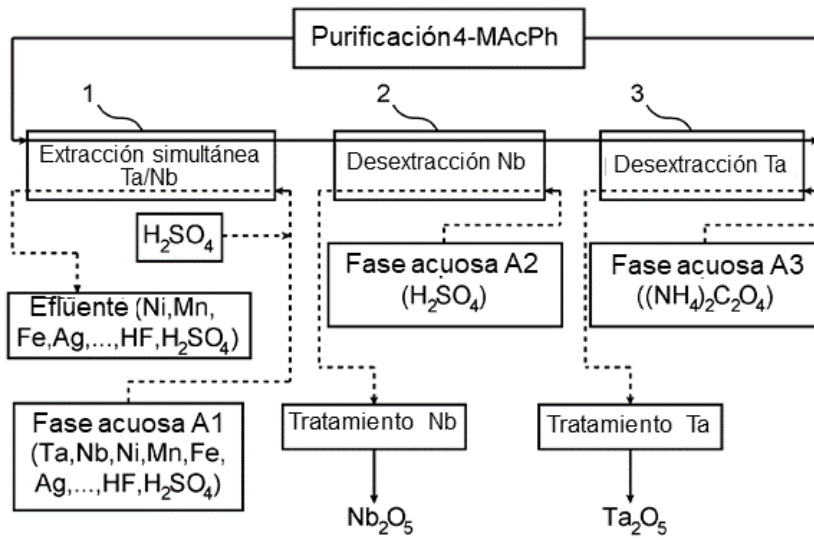


FIG. 6