

AÑO 1959

Expediente núm. \_\_\_\_\_



247676

# REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

**PATENTE DE INVENCIÓN**

**MEMORIA DESCRIPTIVA**

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE INVENCIÓN** por **VEINTE** años, en España

a favor de

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE, de nacionalidad  
francesa domiciliado en 69, Rue de Varenne, Paris,  
~~XXXX~~ Francia. ~~XXXX~~

por:

«PROCEDIMIENTO DE TRATAMIENTO ALCALINO DE MINERALES DE  
URANIO»

Nº 13244

Agente Sr. ELZABUFU

P-17.978

JL/MB (280.154) C.E.A. "D 391-  
Recyclage liqueurs alcalines"



- 1 A

247676

- 1 ABR. 1959

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE, entidad francesa, establecida en 69, Rue de Varenne, Paris, Francia, por:  
"UN PROCEDIMIENTO DE TRATAMIENTO DE MINERALES DE URANIO."

5 Se sabe que los procedimientos de extracción del uranio contenido en los minerales uraníferos se pueden dividir en dos grupos de procedimientos, a saber, aquellos en los cuales la puesta en solución del uranio del mineral, previamente molido, se realiza por una lixiviación con una solución ácida, y, aquellos en los cuales esta puesta en solución se realiza por una lixiviación con una solución alcalina (tratamiento alcalino). En este último grupo de procedimientos, el uranio es generalmente separado de la solución alcalina que lo ha disuelto, ya sea precipitándolo directamente en estado

10



247676 ABR 1955

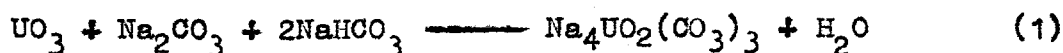
de sales de uranio insolubles, ya sea fijándolo sobre una resina cambiadora de iones. En estos últimos procedimientos que emplean una resina, se recupera el uranio lavando la resina que ha absorbido el uranio con una solución salina que realiza la elución o desorción del uranio, y se precipita el uranio del eluato añadiendo a este último o bien un ácido, o bien una base.

La presenta invención se refiere a perfeccionamientos introducidos en los procedimientos conocidos de tratamiento de los minerales de uranio en los cuales se realiza el ataque de estos en medio alcalino, fijándose el uranio de la solución así obtenida sobre una resina cambiadora de iones, cuya eluato es tratada por vía básica.

De una manera más precisa, tales procedimientos conocidos a los cuales se aplican los perfeccionamientos según la invención, comprenden generalmente las tres fases principales siguientes:

I.- PUESTA EN SOLUCION DEL URANIO POR ATAQUE ALCALINO.

El mineral uranífero, previamente molido con el fin de liberar el uranio de su ganga para hacerlo accesible a los reactivos químicos, es tratado con una mezcla de carbonato de sodio y de bicarbonato de sodio (o eventualmente con uno solo de estos dos reactivos); esta lixiviación hace pasar en solución un complejo uranil-tricarbonato tetravalente por una reacción del tipo:



247676



siendo generalmente separada la solución de uranil-tricarbonato de sodio por filtración o decantación de los estériles.

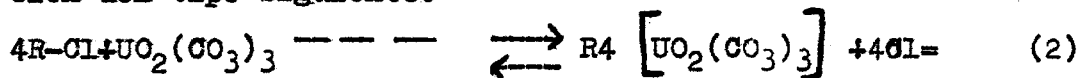
II.- CONCENTRACION Y PURIFICACION DE LA SOLUCION DE URANIO.

5

Esta doble operación, realizada sobre una resina cambiadora de iones, tiene lugar en dos fases:

a/. - Fijación sobre resina:

Se hace pasar la solución que contiene el complejo sobre una resina aniónica del tipo "base fuerte", que retiene preferentemente el uranio por cambio aniónico según una reacción del tipo siguiente:



15

en el sentido de la flecha superior, es decir, por cambio de aniones cloro con aniones uranil-tricarbonato en el caso en que la resina aniónica R se encuentra en forma de cloro;

b/. - Elución o desorción de la resina:

La elución de la resina, que constituye en cierto modo un mineral intermedio, se realiza generalmente con una solución de cloruro de sodio o de nitrato de sodio, que vuelve a desplazar el equilibrio en el sentido de la flecha inferior en la fórmula (2); se obtiene así una solución enriquecida en uranio y desembarazada de una gran parte de las impurezas que vienen a acompañar al uranio en suspensión en solución en la operación de lixiviación carbonatada.

25

III.- PRECIPITACION DEL URANIO POR TRATAMIENTO BASICO DEL ELUATO.

30

Se trata generalmente el eluato con una solución de sosa

247676



Lo que "descompleja" el uranil-tricarbonato de sodio y precipita el uranato de sodio que es separado, por ejemplo, por filtración, de un licor alcalino residual. El uranato de sodio, constituido por una mezcla de óxido de uranio y de óxidos alcalinos o alcalino-térreos con algunas impurezas, contiene aproximadamente de 60 a 75 % de uranio (considerado en estado metálico); está destinado a la fabricación de uranio metal o de otros compuestos del uranio (sales, oxidos), utilizados por ejemplo en los reactores nucleares. En cuanto al licor alcalino residual se utiliza actualmente, o bien para un nuevo ataque de los minerales uraníferos molidos, o bien simplemente es desechado.

Los perfeccionamientos según la invención se refieren al tratamiento y el reciclado de dicho licor alcalino residual procedente del tratamiento alcalino de los minerales de uranio según el proceso que acaba de ser expuesto, para hacer más económico el conjunto del tratamiento de los minerales uraníferos por un procedimiento del tipo precitado, asegurando una mejor utilización de los reactivos empleados.

La presente invención tiene por objeto un procedimiento de tratamiento de los minerales de uranio, en el cual se atacan éstos con una primera solución alcalina para obtener una solución de uranio, se pone dicha solución de uranio en contacto con una resina aniónica del tipo "base fuerte" que retiene selectivamente el uranio, se lava la resina que ha retenido el uranio con una solución de elución para extraer el uranio, y se trata el eluato con una segunda solución alcalina para obtener, por una parte, un precipitado rico en uranio, y, por otra parte, un licor alcalino residual, caracterizado por el hecho de que se envia dicho licor alcalino residual sobre dicha resina una vez lavada, porque se trata el eluato resultante con una solución cálcica para separar, por una

247676



parte sales de calcio insolubles y, por otra parte, una solución salina, y porque se recicla dicha solución salina como solución de elución para lavar dicha resina que ha retenido el uranio.

5 En el procedimiento según la invención, es particularmente ventajoso que la solución de complejo uranil-tricarbonica que es enviada sobre la resina cambiadora de iones y que se denomina generalmente licor claro, está exenta de impurezas tales como los sulfuros reductores, las partículas  
10 coloidales de compuestos metálicos pasadas en solución durante el ataque carbonado del mineral y los ácidos húmicos resultantes del lixiviado de las capas terrestres superficiales por las aguas de lluvia.

Es por esto que en el modo de realización preferido  
15 de la invención, se eliminan estas impurezas por un tratamiento de oxidación (por ejemplo por medio de ozono) que transforma los sulfuros en sulfatos, antes de la operación de filtración o decantación destinada a separar los estériles del licor claro que es puesto en contacto con la resina cambiadora  
20 de iones.

Para hacer comprender mejor la invención se describirá ésta ahora con referencia al dibujo anejo, en la figura única del cual se ha representado el esquema de circulación de los productos en un tratamiento de los minerales uraníferos  
25 molidos, que incluye los perfeccionamientos según la invención.

1/.- PUESTA EN SOLUCION DEL URANIO POR ATAQUE  
ALCALINO.

El mineral de uranio molido, almacenado en 1, se somete en primer lugar a una lixiviación en una cuba 2, por me  
30



247676

5  
dio de una solución de carbonato de sodio y/o de bicarbonato de sodio, almacenada en 3. Esta lixiviación solubiliza de 80 a 97 % del uranio del mineral en ciertos casos.

5  
Los productos de lixiviación, que comprenden una solución de complejo uranil-tricarbonica, se someten a una oxidación en 4, por ejemplo por medio de ozono almacenado en 5, para permitir la eliminación de las impurezas más molestas de la solución de complejo.

10  
Los productos oxidados son filtrados por un filtro 6 que separa los estériles (eliminados en 7) del filtrado constituido por el "licor claro" 8 en el cual está contenido el complejo uranil-tricarbonico; este licor claro contiene generalmente de 10 a 500 mg. de uranio y de 10 a 50 gramos de carbonato alcalino por litro, estando comprendido generalmente su pH entre 9,5 y 10,5 (lo que muestra que está parcialmente bicarbonatado).

15  
2/.- CONCENTRACION Y PURIFICACION DE LA SOLUCION DE URANIO.

20  
Se hace pasar entonces el licor claro sobre una resina cambiadora de aniones, del tipo "base fuerte" con radical activo amonio cuaternario, contenido en una columna 9. El uranio se absorbe sobre esta resina en forma de un complejo uranil-tricarbonico según la reacción (2), variando la capacidad de absorción de la resina un poco con su forma aniónica y decreciendo cuando se pasa del anión  $\text{OH}^-$  sucesivamente a los aniones  $\text{CO}_3^{--}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ . Además, la fijación del uranio sobre esta resina está influenciada por el pH (o sea la concentración en bicarbonato), la concentración en carbonato de sodio y sobre todo la concentración en sulfatos.

30  
Para realizar una buena absorción, los límites de es-



247676

tos diferentes factores han de ser los siguientes:

- pH comprendido entre 9,5 y 11,5, de preferencia igual a 10,5
- concentración en  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  inferior a 30g/l.,
- concentración en  $\text{NaHCO}_3$  inferior a 15 g. por l.
- concentración en ión  $\text{SO}_4^{--}$  inferior a 6 gramos por litro.

5

La resina de la columna 9 se carga de uranio constituyendo así un mineral intermedio que contiene, cuando está saturado de uranio aproximadamente de 30 a 50 gramos de uranio (contenido expresado en uranio elemental) por litro.

10

El efluente de la columna 9 de absorción del uranio se envía de nuevo al recipiente 3, dado que está constituido esencialmente por una solución de carbonato y/o de bicarbonato de sodio agotada en uranio.

15

Naturalmente la concentración de la solución carbonatada de ataque se regula en el recipiente 3 a partir de una solución fresca de carbonato y/o de bicarbonato de sodio, almacenada en 10.

20

Cuando la resina ha absorbido una cantidad suficiente de uranio, por ejemplo del orden de 30 a 50 gramos por litro, se desorbe este de la resina por medio de una solución salina de elución apropiada, que puede ser por ejemplo, una solución de cloruro de sodio o de nitrato de sodio con pH7 que contenga 1,0 molécula-gramo por litro.

25

Para facilitar el establecimiento del esquema de circulación, se ha supuesto que la resina está repartida en varias columnas, estando destinada la columna 11 a la desorción por soluciones de nitrato o de cloruro de sodio.

30

Para economizar el nitrato o el cloruro de sodio, se

- 1 ABR

247676



5 realiza la primera fase de la elución por medio del eluato de una operación precedente, reciclado y almacenado en el recipiente 12. A este efecto, una válvula A, cuyo órgano de distribución se encuentra entonces en la posición representada en trazos llenos, pone en primer lugar este recipiente 12 en comunicación con la columna 11 y el eluato de esta primera fase que es rico en uranio (de 8 a 16 gramos de uranio por litro) es enviado por una válvula B (con su órgano de distribución en la posición representada en trazos llenos) a 13 para ser tratado como se expone a continuación.

10 En una segunda fase de la elución o desorción, se disponen las válvulas A y B con su órgano de distribución en las posiciones representadas en trazos interrumpidos, de manera que el nitrato o el cloruro de sodio del recipiente 20 sea enviado sobre la resina de la columna 11, desembarazada ya en gran parte del complejo en el curso de la primera fase de elución, siendo reciclado el eluato pobre que sale de la columna 11 al recipiente 12 para servir en la primera fase de desorción en una operación ulterior.

20 En el conjunto de las dos fases, se hace pasar generalmente sobre la resina cargada de uranio un volumen de eluyente igual a 5-7 veces el volumen de resina.

25 La resina es así regenerada en su forma salina activa (forma nitrato o cloruro según la naturaleza del eluyente). Finalmente, la resina que fija preferentemente el uranio (no siendo absorbidas las otras impurezas que se encuentran en forma catiónica por una resina aniónica) ha servido para concentrar y purificar la solución de uranio que contenía al principio de 10 a 500 mg. por litro y contiene después de concentración de 8 a 16 gramos por litro.

30

247676



3/. - PRECIPITACION DEL URANIO.

5 El eluato rico 13, que contiene aproximadamente 90% de la carga en uranio de la columna 11 de resina cambiadora de iones, es tratada con una solución de sosa, almacenada en 15, que contiene de 5 a 15 gramos de hidróxido de sodio por litro. De aquí resulta una precipitación en 14 de uranato de sodio. Este es filtrado por un filtro 16, siendo tratado el licor alcalino que constituye el filtrado y llega a 17, según la invención, como se expondrá después. En cuanto al precipitado de uranato de sodio, es secado y lavado en 18 y se obtiene en 19 el producto final de la operación, constituido por uranato de sodio que es tratado luego por cualquier procedimiento conveniente para obtener, o bien uranio metálico, o bien un óxido, o bien una sal de uranio.

15 Hasta ahora, aparte de la operación de oxidación en 4 y ciertas particularidades de reciclado del eluato, el procedimiento de tratamiento de los minerales de uranio es clásico.

4/. - RECICLADO Y TRATAMIENTO DEL LICOR ALCALINO RESIDUAL.

20 Conforme a la invención, se envía este licor alcalino sobre la resina que ha sufrido la desorción por nitrato o cloruro de sodio, disponiéndose la resina así desorbida en la columna 21 de conversión. En la figura se ha representado por flechas en trazos interrumpidos el sentido de "rotación" o circulación de la resina cambiador de aniones que sufre sucesivamente las fases de absorción en 9, de desorción en 11, de conversión en 21, de absorción en 9, etc., siendo los medios empleados para realizar esta permutación bien conocidos del técnico; se puede por ejemplo:

30 - O bien prever un juego de válvulas para enviar su-



- 1 Abr.

247676

5 cesivamente las salidas de 8,A y 17 sobre cada columna, siendo enviada la salida de esta columna por otro juego de válvulas hacia 3,B y 22 respectivamente, lo que hace desempeñar sucesivamente a cada columna el papel de los elementos 9, 11, 21, 9, etc, etc.

- O bien prever medios para hacer pasar la resina de una columna a otra según las flechas representadas en trazos interrumpidos.

10 Además, cada una de las columnas 9, 11 y 21, y en particular la columna 9, puede comprender varias unidades dispuestas en serie a través de las cuales pasa sucesivamente el líquido, en particular el licor claro.

15 El licor alcalino 17 desplaza los aniones  $\text{NO}_3^-$  o  $\text{Cl}^-$  de la resina contenida en la columna 21, sustituyéndolos por los aniones  $\text{OH}^-$  de la sosa en exceso que contiene este licor. Ahora bien, como se ha indicado más arriba, la forma  $\text{OH}^-$  de la resina es la que retiene mejor los iones uranio. Por consiguiente, el procedimiento según la invención no solo realiza una economía de los reactivos químicos empleados, si no que aún

20 permite una mejor utilización de la resina aniónica.

25 La solución salina que sale de la columna 21 es tratada en 22 con una solución cálcica, por ejemplo, de cloruro de calcio o de nitrato de calcio, almacenada en 23, lo que tiene por efecto precipitar en forma de sales de calcio insolubles, algunas de las sales solubles contenidas en el eluato de la columna 21, entre otras las trazas de sales de ácidos húmicos que han resistido a la oxidación en 4.

30 El precipitado formado por las sales de calcio es lavado, luego filtrado por un filtro 24, siendo enviada la fracción insoluble a 25 para ser por ejemplo desechada, mientras que el filtrado es reciclado al recipiente 20, dado que está constituido esencialmente por nitrato o cloruro de sodio, según la

247676



sal de calcio almacenada en 23. Naturalmente, hay que volver a regular en 20 la concentración de la sal de sodio que sirve para la elución de la resina en la columna 11, por medio de una solución contenida en el recipiente 26.

5 El esquema de circulación que acaba de ser expuesto con referencia a la figura 1, ha sido aplicado por la solicitante a varios tratamientos particulares.

EJEMPLO I.

10

Se hacen pasar 430 litros de una solución uranífera clara 8, que contienen 120 mmg. de uranio (considerado en su forma elemental), 25 gramos de carbonato de sodio y 0,3 gramos de iones  $SO_4^{--}$  por litro (pH 10,5), a la columna 9 que contiene un kg. de una resina "Amberlite I.R.A.410" fabricada por la Sociedad Americana ROHM & HAAS (distribuida en varias columnas como se representa) lo que corresponde a 51,6 gramos de uranio por kg. de resina en la columna 9. La solución afluyente que contiene esencialmente carbonato de sodio es reciclada para la lixiviación del mineral en 3.

15

20

El uranio retenido sobre el kilogramo de resina es desorbido en la columna 11 por elución con 6 litros, de una solución de nitrato de sodio que contiene una molécula-gramo de  $NaNO_3$  por litro. Los tres primeros litros de eluato que contienen 16 gramos de uranio metal, 55 gramos de nitrato de sodio y 0,9 gramos de  $SO_4^{--}$  por litro (eluato rico, 13), son tratados en 14 con una solución de sosa con 10 gramos de hidróxido de sodio por litro.

25

30

El uranato de sodio precipitado es filtrado por el filtro 16, lavado y secado, que da un uranato que contiene aproxi

247676



madamente 48 gramos de uranio metal.

Los tres últimos litros de eluato que contienen 0,8 a 0,9 gramos de uranio por litro son reciclados en 12.

5 En cuanto al licor alcalino 17 que constituye el filtrado de la operación de filtración por el filtro 16 y que contiene 55 gramos de nitrato de sodio, 5,2 gramos de hidróxido de sodio, 0,8 gramos de sulfato de sodio y trazas de carbonato de sodio, es enviado sobre la resina "Amberlite I.R.A.410" contenida en la columna 21, es decir que ha sufrido la desorción en 11.

10 En la base de la columna 21 se recoge una solución que contiene sensiblemente una molécula-gramo de nitrato de sodio por litro, con un poco de sulfato de sodio y eventualmente trazas de ácidos húmicos.

15 Esta solución es tratada en 22 con una solución de nitrato de calcio, para precipitar sales de calcio insolubles (sulfato, trazas de carbonato) que se filtran en 24, siendo reciclada la solución de nitrato de sodio que constituye el filtrado a 20, para servir de eluyente fresco.

20 EJEMPLO II.

25 Se ha repetido el tratamiento de la solución uranífera clara del ejemplo I, empleando como resina cambiadora de iones, la "Deacidite FF", fabricada por la Sociedad Americana UNITED WATER SOFTENER, y recurriendo a cloruro de sodio para realizar la desorción de la resina en la columna 11 y a cloruro de calcio para realizar la precipitación de las sales de calcio en 22.



- 1 A

EJEMPLOS III a VII.

247676

Se han repetido los tratamientos de la solución uraní-  
fera según el proceso del ejemplo 1, pero con las resinas si-  
guientes:

- "Amberlite I.R.A. 400" (fabricada por ROHM & HAAS),
  - "Allassion AX 55" .... (fabricada por la Sociedad Prosimacfi)
  - "Allassion AX 17" .... (fabricada por la Sociedad Prosimacfi)
  - "Dowex 1" ..... (de la Sociedad Dew Chemical)
  - "Dowex 2" ..... (de la Sociedad Dew Chemical),
- con resultados equivalentes.

En lo que concierne a la operación de oxidación en 4,  
se realiza ventajosamente por medio de ozono, porque este reac-  
tivo es fácil de emplear y no deja residuos, pero se podría  
recurrir, sin salir del marco de la invención, naturalmente,  
a otros procedimientos de oxidación, por ejemplo a una oxida-  
ción por medio de bióxido de manganeso.

Naturalmente y como ya resulta por lo demás de lo que  
precede, la invención no se limita en modo alguno a aquellos  
de sus modos de aplicación, así como tampoco a aquellos modos  
de realización de sus diversas partes que han sido considera-  
dos mas especialmente, sino que abarca, por el contrario, todas  
las variantes.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Fran-  
cia el 6 de Marzo de 1.958, bajo el número 759.849, se acoge  
a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto-Ley sobre  
Propiedad Industrial.

- 7 AB



NOTA

247676

Los puntos de Invención propia y nueva que se presenten para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5

1º. - Un procedimiento de tratamiento de minerales de uranio, en el se atacan estos con una primera solución alcalina para obtener una solución de uranio, se pone dicha solución de uranio en contacto con una resina amónica del tipo de base fuerte que retiene selectivamente el uranio, se lava la resina que ha retenido el uranio con una solución de elución para extraer el uranio y se trata el eluato con una segunda solución alcalina para obtener por una parte un precipitado rico en uranio y por otra parte un licor alcalino residual, caracterizado por el hecho de que se envía dicho licor alcalino residual sobre dicha resina una vez lavada, por que se trata el eluato resultante con una solución cálcica para separar del mismo por una parte sales de calcio insolubles y por otra parte una solución salina y porque se recicla dicha solución salina como solución de elución para lavar dicha resina que ha retenido el uranio.

10

15

20

2º. - Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la concentración de dicha solución salina se vuelve a regular antes de que esta solución sea reciclada para lavar la resina.

25

3º. - Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por el hecho de que dicha solución cálcica es una solución de nitrato de calcio.

4º. - Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por el hecho de que dicha solución cálcica

30

247676



ca es una solución de cloruro de calcio.

5 5º. - Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado por el hecho de que la solución de uranio es oxidada antes de ser enviada sobre la resina aniónica.

6º. - Un procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por el hecho de que la oxidación se realiza por medio de ozono.

10 7º. - Un procedimiento de tratamiento de minerales de uranio.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

15 Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

- 1 ABR. 1959

Madrid,

P. A.



ABR

