

28 AGO. 1959



251428

251428

P.- 18.637

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SOCIETE INDUSTRIELLE DES MINERAIS DE L'OUEST
" S.I.M.O " y COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE, entida-
des francesas, establecidas en 11, rue de la Baume, la 1^a
y la 2^a en 69, rue de Varenne, ambas en Paris, Francia.

por:

" UN PROCEDIMIENTO DE TRATAMIENTO DE MINERAL DE URANIO "

El presente invento se refiere a un procedimiento de
tratamiento de los minerales de uranio, para la obtención de
concentrados de gran pureza. El procedimiento se aplica más
particularmente a la recuperación del uranio de las solucio-
5 nes obtenidas por lixiviación con ácido sulfúrico de minera-
les clásicos de uranio con poca riqueza, de 0,1 a 0,8% apro-
ximadamente.

Se han propuesto recientemente dos procedimientos
de tratamiento de las soluciones diluidas uraníferas. Uno de
10 estos procedimientos utiliza la concentración por permutado-
res de iones y el otro la extracción por disolventes. Estos
dos métodos que dan resultados industriales notables, han sus-
tituido a los métodos químicos anteriormente utilizados, a sa-

251428

28 AG



ber, la precipitación de compuestos poco solubles tales como uranatos, hidróxidos, peróxidos, o fosfatos y pirofosfatos uranosos. A pesar de las ventajas ofrecidas por los procedimientos recientes recordados más arriba y que han hecho . 5 abandonar prácticamente el método químico antiguo de la precipitación, la solicitante ha pensado que podría ser posible, en ciertos casos, utilizar ventajosamente un método químico simple y económico desde el punto de vista industrial de concentración de los minerales de uranio.

10 Se sabe ya neutralizar la solución de ataque sulfúrico de los minerales de uranio por la cal o el carbonato de cal para precipitar el uranio en forma de un "preconcentrado cálcico" constituido principalmente por una mezcla de uranato de calcio y sulfato de calcio acompañada de hidróxidos de hierro, aluminio, manganeso, cobre y sílice; la riqueza en uranio 15 de éste preconcentrado puede ser del orden del 10 al 20% según la naturaleza del mineral, las condiciones del ataque y de la neutralización.

20 Se ha comprobado a éste respecto que podía ser ventajoso efectuar la precipitación por la cal en dos tiempos, primero por una primera neutralización parcial hasta un pH de aproximadamente 2,7, lo que provoca la precipitación de una parte de las impurezas constituidas por sulfato de cal, fosfato e hidróxido de hierro. Después de filtración de las 25 impurezas, se prosigue la neutralización hasta pH de 6,5 ó 7.

30 Se han ensayado ya diversos procedimientos o se han aplicado para el tratamiento del preconcentrado cálcico a base de uranato de cal, para la recuperación del uranio para llegar a un producto final tal como el uranato de sodio o a una solución de nitrato de uranilo que permite la extracción

251428

28 AGO 5



por el fosfato de tributilo si se desea la obtención de un producto de pureza nuclear.

5 La recogida del preconcentrado cálcico ha sido efectuada ya por disolución con ayuda de una solución de carbonato de sosa, ya por lixiviación por el ácido sulfúrico o el ácido nítrico. Pero éstos procedimientos exigen cantidades de reactivos muy elevadas si se trata de preconcentrados de riqueza relativamente pequeña en uranio, o presentan otros inconvenientes tales como la disolución simultánea de una fracción importante de la sílice presente.

10 Se ha ensayado poner remedio a esto sometiendo el precipitado cálcico antes de la lixiviación ácida a una deshidratación o una calcinación previas.

15 En el curso de sus investigaciones a éste respecto, la solicitante ha comprobado que si se efectua la deshidratación o la calcinación del preconcentrado en presencia de ciertos reactivos tales como el ácido sulfúrico, el sulfato ferroso hidratado o el sulfato férrico, se modifican por completo las propiedades del preconcentrado.

20 En efecto, desde el momento en que la cantidad de dichos reactivos es suficiente para asegurar la destrucción del exceso de cal, o de carbonato de cal, la sílice se insolubiliza entonces por simple deshidratación a 150° C. Para disolver ulteriormente el uranio, es preciso sin embargo emplear cantidades complementarias de ácido que forman todavía
25 precipitados coloidales infiltrables si la temperatura de calcinación no alcanza 500° C. Pero si se aumenta progresivamente la cantidad de reactivo de manera que se llegue a una reacción total con el uranio, el manganeso, el cobre, el aluminio,
30 una operación de deshidratación o de calcinación del precon-

251428

28



centrado a 150° C. aproximadamente da un residuo en que éstos elementos son solubles en el agua y la filtrabilidad es perfecta. Se obtiene entonces por lixiviación ulterior un valor de extracción del uranio casi igual al 100%.

5 Partiendo de éstas comprobaciones, el procedimiento de tratamiento de los minerales de uranio que implica la preparación de preconcentrados a base de uranato de cal por neutralización con ayuda de cal o de carbonato de cal de los líquidos de ataque sulfúrico de los minerales, consiste fundamentalmente, de acuerdo con el invento, en incorporar al
10 preconcentrado un reactivo - tal como el ácido sulfúrico, el sulfato ferroso hidratado, el sulfato férrico técnico o el que resulta de la calcinación del sulfato ferroso hidratado comprendido el óxido formado - en cantidad tal que se obtenga
15 una reacción total con los metales que desplazan el hierro, tales como el aluminio, el uranio, el manganeso y el cobre y otros eventualmente contenidos en el preconcentrado, y en someter luego la mezcla del preconcentrado y del reactivo a una calcinación a una temperatura del orden de 100 a 400° C. y en
20 recogerla con una solución de nitrato de cal para obtener una solución de nitrato de uranilo que se puede purificar y extraer por cualesquiera medios conocidos.

 En el caso en que la calcinación tiene lugar en presencia de ácido sulfúrico o de sulfato ferroso, una temperatura de calcinación superior a 350° C. es necesaria. Por el contrario, si se ha incorporado al preconcentrado sulfato férrico es suficiente un secado a 100-200° C. para permitir un rendimiento de extracción del uranio por lixiviación acuosa próximo a 100% y una filtrabilidad muy buena del líquido de extracción.
30

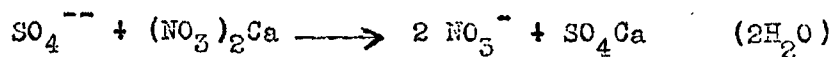
La cantidad de sulfato férrico utilizada está liga-



251428

da a las cantidades respectivas de cal libre, cobre, mangane-
so, uranio y aluminio del concentrado. La ausencia de un
gran exceso de sales férricas solubles en las soluciones,
muestra que las reacciones son cuantitativas. Este sulfato
es de preferencia preparado por calcinación moderada de sul-
fato ferroso a unos 400° C.

Con el fin de obtener una solución de nitrato de
uranilo que permita la purificación por el tributilfosfato,
la recogida del concentrado tratado como se ha indicado an-
tes se efectúa, conforme al invento, disolviendo el uranio
por una solución neutra de nitrato de calcio. Después de la
separación del insoluble, se acidifica con ácido nítrico pa-
ra permitir el tratamiento con fosfato de tributilo. Se rea-
liza así la extracción del uranio eliminando una gran parte
de los iones SO_4^{--} que perturban la extracción con fosfato de
tributilo; la reacción es la siguiente:



Este tratamiento deja insolubles de numerosos ele-
mentos generalmente molestos en la extracción con fosfato de
tributilo. La cantidad de nitrato de cal necesaria está li-
gada a la de los sulfatos solubles presentes en el concentra-
do. Debe uno asegurarse de que un exceso suficiente permite
la transformación total de los sulfatos.

Según otra característica del procedimiento, se re-
cicla a la disolución siguiente el nitrato de calcio obtenido
neutralizando por el calcio los efluentes nítricos, exentos de
uranio, después de extracción por el fosfato de tributilo. Se
recupera así el nitrato combinado a los elementos distintos del
uranio.

El ciclo de fabricación correspondiente al procedi-

25142828 AB



miento que constituye el objeto del invento está representado esquemáticamente en el dibujo adjunto.

5 El concentrado obtenido de la manera usual es introducido con el reactivo (ácido sulfúrico o sulfato férrico) en un malaxador 1 de donde la mezcla es enviada a un secador 2, mantenido a una temperatura comprendida entre 100 y 400° C. La mezcla secada pasa luego a una cuba de disolución 3 provista de un agitador 4 y que contiene una solución de nitrato de cal. La cuba de disolución suministra a una instalación de lavado 5 con agua de donde es extraída una primera parte del estéril y de donde sale una solución que es tratada con fosfato de tributilo en un depurador 6, después de haber recibido eventualmente una adición de ácido nítrico en 7. A la salida del depurador 6, se recoge nitrato de uranilo en 8 y el resto de los productos tratados es llevado a un depósito de agitación 9 en el cual se añade carbonato de calcio; de dicho depósito 9, los productos son introducidos en un lavador 10 que dá el resto de los estériles que contienen el hierro, el aluminio, el cobre y el manganeso. El nitrato de cal es reciclado, por 11, hacia la cuba de disolución 3 que puede recibir igualmente, en 12, una parte de los productos salidos del lavador 5, reciclados para enriquecimiento, así como nitrato de cal complementario.

25 Se encontrará en lo que sigue un ejemplo detallado de realización del procedimiento objeto del invento. Se ha operado sobre concentrados cálcicos obtenidos de la manera usual por neutralización de las soluciones de ataque por caliza y cal. Este preconcentrado es una mezcla de uranato de calcio, de sulfato de calcio y de hidróxidos. El concentrado cálcico enriquecido inicial daba los resultados analíticos siguientes:

30



251423

sobre bruto: H_2O 76%

Elementos principales % sobre seco:

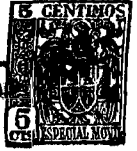
	Pérdida al fuego	19,8%
	SiO_2	8,6%
5	FerAl ($Fe_2O_3 + Al_2O_3$)	12,85%
	CaO	14,9%
	MnO	2 %
	CuO	1,8%
	SO_3	16,4%
10	UO_2	22,6%

Se ha adicionado a éste concentrado una mezcla de sulfato férrico y de óxido de hierro obtenida por calcinación a 400° C. en presencia de aire de sulfato ferroso $SO_4Fe \cdot 7H_2O$ a razón de 150 gr. aproximadamente de la mezcla por Kg. de concentrado cálcico bruto; éste sulfato férrico tenía la composición siguiente:

	SO_4	57,20%
	Hierro ferroso	3,20%
	Hierro férrico	20,20%
20	Hierro insoluble en Fe_2O_3	16 %
	H_2O	3,40%

Se ha secado a peso constante a la temperatura de 130° la mezcla íntima obtenida y el análisis ha dado los resultados siguientes para los elementos principales:

25	Pérdida al fuego	32,75%
	SiO_2	4,75%
	FerAl	26,80%
	CaO	7,90%
	SO_5	29,50%, 17,5% del cual ha sido volatilizado en el ensayo de pérdida al fuego.
30	UO_2	12,20%



28 AGO

251428

Después de secado, se ha lixiviado con buena agitación en presencia de nitrato de cal, y luego se ha filtrado y lavado el insoluble.

5

Para permitir la agitación y enriquecer la solución, se ha operado efectuando un reciclado en las condiciones siguientes:

10

Por Kg. de mezcla secado, se han empleado 5 litros de solución. La pulpa obtenida ha sido filtrada y el insoluble lavado con 1,3 litros de solución de nitrato reciclada y luego con 0,5 litros de agua clara aproximadamente destinada a compensar el agua retenida.

15

Se han recogido así 6,3 litros de solución de los cuales cinco han sido devueltos al lixiviado y 1,3 litros han sido dirigidos a extracción. Después de equilibrado, la solución de extracción enfriada contenía los elementos principales siguientes en gr/l.:

20

SiO ₂	0,25
Al ₂ O ₃	26
Fe ₂ O ₃	1,90
CaO	18,70
CuO	6,80
MnO	8,10
UO ₂	93,
SO ₃	18,20
NO ₃	213,50
pH	1,15

25

Las fracciones dirigidas a extracción con fosfato de tributilo han sido acidificadas hasta 30 ó 40 gr/l de ácido nítrico libre. Después de la extracción, las soluciones residuales han sido neutralizadas por caliza molida y se ha

30

251428

28 AGO



5 filtrado el insoluble (hidratos de hierro, aluminio, cobre y manganeso). Se ha lavado luego para llegar de nuevo al volumen de origen a reciclar hacia el lavado del primer estéril - 1,5 gr/l. en la operación descrita. Para facilitar la filtración de los hidratos, se ha añadido 30% de exceso de carbonato molido. Se podría reducir éste exceso utilizando un filtro más importante si se desea recuperar los hidratos no impurificados.

10 En éstas operaciones, a pesar de la aportación de ácido nítrico libre, el balance de los nitratos ha sido deficitario a consecuencia de la salida, fuera del circuito, del nitrato de uranilo nítrico. El complemento, que representa unos 40 gr. de nitrato de cal por Kg. de mezcla secada, ha sido introducido en forma de nitrato técnico en la cuba de lixiviado.

15 Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Francia, el 14 de Agosto de 1958, bajo el Núm. 772.501 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

20 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de ésta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

25 1.- Procedimiento de tratamiento de mineral de uranio que implica la preparación de preconcentrados a base de uranato de cal por neutralización con ayuda de cal o carbonato

251428 AGO 6



de cal de los líquidos de ataque sulfúrico de los minerales, caracterizado porque se incorpora al preconcentrado un reactivo - tal como ácido sulfúrico, sulfato ferroso hidratado, el sulfato férrico técnico ó el obtenido como resultado de la calcinación de sulfato ferroso hidratado, comprendido el óxido formado - en cantidad tal que se obtenga una reacción total con los metales que desplazan el hierro tales como manganeso, cobre, uranio, aluminio y otros eventualmente contenidos en el preconcentrado, y además porque se somete la mezcla del preconcentrado y el reactivo a una calcinación a una temperatura del orden de 100 a 400° C. y porque se la recoge con una solución de nitrato de cal para obtener una solución de nitrato de uranilo que se puede purificar y extraer por cualesquiera medios conocidos.

15 2.- Procedimiento según el punto 1, caracterizado porque se utiliza una cantidad de ácido sulfúrico tal que la totalidad de los metales que se disuelven antes que el hierro esté en forma de sal.

20 3.- Procedimiento según uno al menos de los puntos anteriores, caracterizado porque se utiliza el sulfato ferroso calcinado a 350° o el sulfato férrico técnico o el resultante de la calcinación de sulfato ferroso, secando más allá de 100° C. en cantidad tal que la totalidad de los metales que desplazan el hierro esté en forma de sales.

25 4.- Procedimiento según uno al menos de los puntos anteriores, caracterizado porque se utiliza para el lixiviado del concentrado una cantidad de nitrato de calcio suficiente para transformar la totalidad de los sulfatos en nitratos.

30 5.- Procedimiento según uno al menos de los puntos anteriores, caracterizado porque se recicla el nitrato de cal-

25142828 A



cio y eventualmente los extractos de las diversas operaciones de filtración directamente o después de acondicionamiento por carbonato de calcio.

5

6.- Procedimiento según uno al menos de los puntos anteriores, caracterizado porque se recuperan si se desea los hidróxidos de valor que constituyen el segundo estéril o que quedan en el primer estéril.

7.- Un procedimiento de tratamiento de mineral de uranio.

10

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

Esta Memoria consta de once hojas escritas por una sola de sus caras.

Madrid,

28 AGO. 1959

Alberto de Elzabura
Por Poder.

28 15



251428

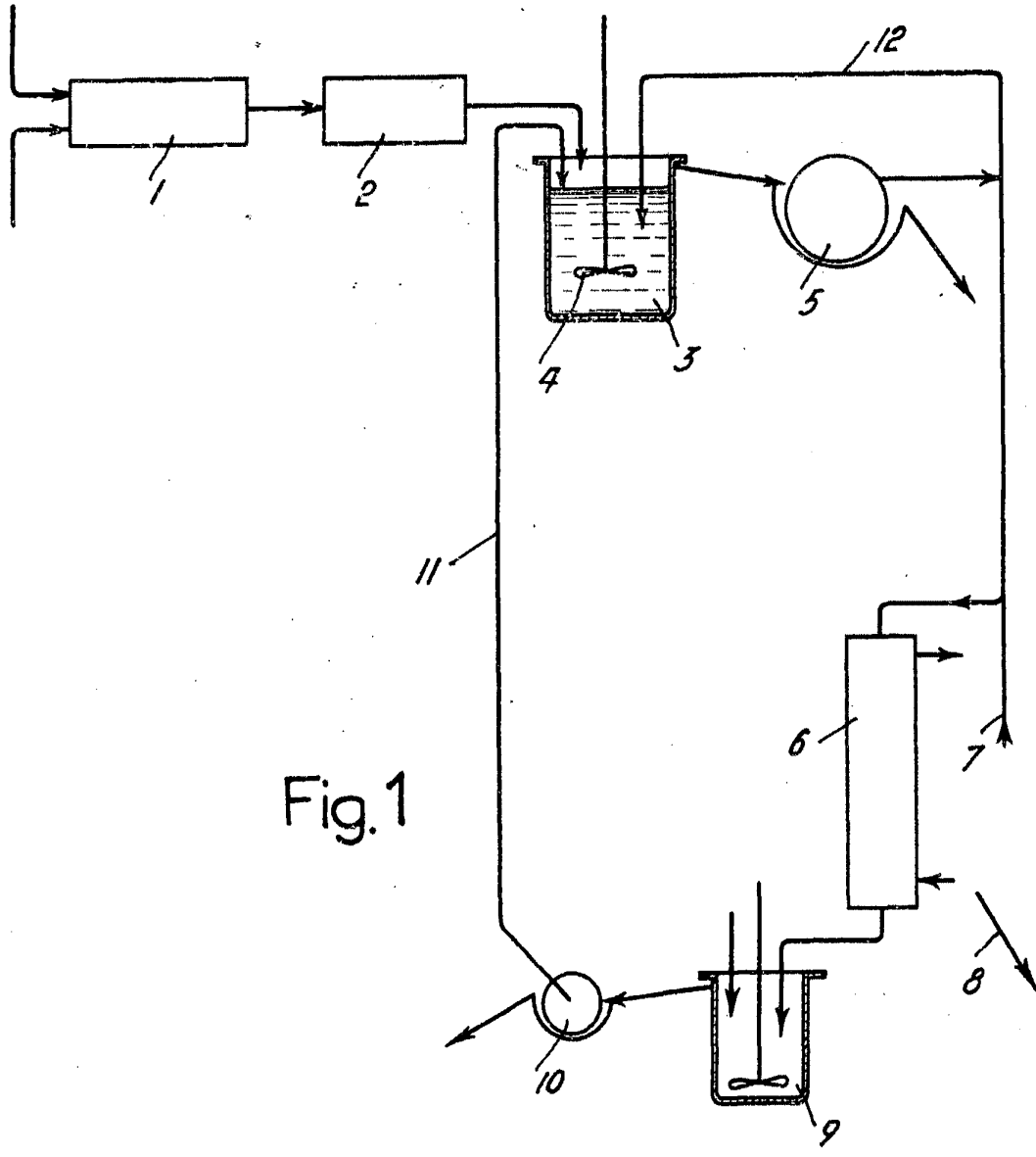


Fig. 1

Alberto de Elizaburu
Por Radon