

363261

Y/Ref: 29.639 Case Kamag 2+10

O/Ref: OG. 17.536.-MI



363261

24 FEB

PATENTE DE INVENCION

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C-22</u>
SUBCLASE <u>B</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA

Sobre:

" PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE UN CONCENTRADO DE URANIO A PARTIR DE FOSFATO DE ROCA NATIVO "

-----

Solicitante: ESTADO DE ISRAEL, COMISION DE ENERGIA ATOMICA, domiciliado en BEER-SHEBA, Israel.

-----

Inventores: D. Simcha Harel; D. Simcha Abrahami; De Joseph Lavy; D. Israel Sand y D. Arieh Golan.

-----



La presente invención se relaciona con un método para la producción de uranio a partir de fosfato de roca.

El fosfato de roca nativo contiene por regla general uranio en una proporción de 100 a 250 ppm (partes por millón) y se han propuesto varios métodos en la literatura técnica para su recuperación. Estos métodos parten del ácido fosfórico crudo del proceso en húmedo, del que se extrae el uranio por extracción líquido-líquido mediante una variedad de disolventes, tales como ésteres del ácido piro-fosfórico, trioctilamina y otros.

La relativa escasez de azufre y su precio ascendente han llevado consigo una creciente tendencia a la fabricación de ácido fosfórico mediante descomposición del fosfato de roca con otros ácidos, en lugar de con ácido sulfúrico. Uno de tales procesos se describe, por ejemplo, en la Patente estadounidense nº 2.880.063, concedida a "Israel Mining Industries - Institute for Research and Development". De acuerdo con dicho proceso, se descompone el fosfato de roca con ácido clorhídrico en un sistema de reacción acuoso o acuoso-gaseoso, se extrae ácido fosfórico libre de la mezcla de reacción en un disolvente orgánico capaz de disolver ácido fosfórico, pero dotado de limitada mezclabilidad con agua, tal como por ejemplo alcoholes alifáticos con tres o más átomos de carbono en la molécula, y se recupera ácido fosfórico acuoso purificado y concentrado del extracto resultante.

Normalmente, en tal proceso el uranio es parcialmente disuelto con el fosfato y le acompaña a través de todas las fases de la operación, de manera que el ácido fos-

363261-4



- fórico purificado final contiene una gran proporción de los valores de uranio originalmente presentes en el fosfato de roca. En otras palabras, mientras parte del uranio contenido en el fosfato de roca es disuelta junto con el fosfato,
5. otra parte permanece sin disolver, dependiendo la exacta división de la composición de la roca y de las condiciones de reacción. A la vista de esta distribución, la recuperación de uranio de la solución ácida o del residuo es evidentemente antieconómica y hasta ahora no se ha intentado.
10. En consecuencia, es un objeto de la presente invención efectuar la descomposición del fosfato de roca con ácido clorhídrico, de tal manera que la mayor parte del uranio presente en el citado fosfato quede sin disolver, obteniéndose así un residuo insoluble en ácido clorhídrico, cuyo
15. contenido en uranio es varias veces superior al del fosfato de roca nativo. Tal material enriquecido es un buen material inicial para la recuperación comercial del uranio.
- Se ha descubierto, de acuerdo con la invención, que si la descomposición se efectúa en presencia de un agente reductor, el grueso del uranio presente en el material
20. de roca permanece en el residuo no disuelto.
- Basada en esta observación, la presente invención proporciona un procedimiento para producir, a partir de fosfato de roca nativo, un concentrado de uranio en el que el
25. contenido en éste es superior al del material de roca nativo, cuyo procedimiento comprende la descomposición del fosfato de roca con ClH, la sujeción de la mezcla de reacción a un tratamiento reductor mediante el cual se reduce el uranio desde el estado hexavalente al tetravalente, y la separación, como concentrado de uranio, del material no disuel-
- 30.

363261 - 4 FEB



to, a partir de la resultante solución de ácido fosfórico.

El tratamiento reductor puede efectuarse durante la descomposición con ClH o después de ella.

Mediante la descomposición del fosfato de roca

5. en presencia de un agente reductor, tal como queda especificado, el uranio presente es parcialmente reducido desde el estado hexavalente, soluble en agua, al tetravalente, insoluble en agua, y el uranio así reducido se encuentra en forma de compuestos de uranio tetravalente en el residuo de descomposición no disuelto, a una concentración superior a la existente en el material de roca nativo. Del concentrado de uranio así producido, es recuperable el uranio por métodos conocidos.

15. Durante la descomposición del fosfato de roca con ácido clorhídrico, que por regla general se efectúa a elevada temperatura, prevalecen unas condiciones oxidantes en la mezcla de reacción debido a la presencia de algún cloro libre. Esto es particularmente cierto cuando una suspensión de fosfato de roca se pone en contacto, a elevada temperatura, con cloruro de hidrógeno gaseoso. A la vista de estas condiciones oxidantes, el equilibrio entre el uranio tetravalente y hexavalente se desvía hacia éste último. Como consecuencia, sólo una fracción comparativamente pequeña del uranio presente en el fosfato de roca nativo aparece en el residuo de la descomposición no disuelto, a menos que se use un gran exceso de agente reductor, cuyo exceso puede que haya de ser tan grande como el décuplo, o más aún, de la cantidad estequiométrica calculada sobre el uranio.

25. Por consiguiente, de acuerdo con una versión de la invención, el fosfato de roca es primeramente descom-

363261



5. puesto con ácido clorhídrico y, tras el completamiento de la descomposición, la resultante mezcla de ácido fosfórico y residuo de descomposición no disuelto se somete a un tratamiento reductor para reducir el uranio desde el estado hexavalente al tetravalente.

10. El procedimiento según la invención puede realizarse por cargas o de manera continua. Cuando, en un proceso continuo, se efectúa la reducción después de la descomposición y retirada de la suspensión producto de la descomposición del recipiente donde se ha producido esta última, el tratamiento reductor tendrá lugar en una espesadora que sirva para la separación por precipitación del material no disuelto, respecto a la solución acuosa del ácido fosfórico, o en un recipiente especial inserto entre el recipiente de descomposición y la espesadora.

15. El tratamiento reductor según la invención puede efectuarse por medio de una serie de agentes reductores, tales como por ejemplo hierro o una sal hidrosulfito. También es posible emplear una reducción galvánica estableciendo en el recipiente donde se efectúa la reducción una o más unidades galvánicas cerradas. Tales unidades pueden comprender, por ejemplo, electrodos de hierro y grafito conectados exteriormente por un conductor adecuado. Los electrodos de hierro pueden presentar la forma de tiras laminares de hierro, barras de hierro fundido, lana de hierro y similares. La reducción galvánica es en particular adecuada cuando la reducción se efectúa después de la descomposición.

20. Durante la descomposición del fosfato de roca con ClH, el potencial de reducción-oxidación de la mezcla de  
30.

363267 FEB



reacción, medido por medio de un electrodo de oro contra un electrodo de calomelano normal, es del orden de 600 a 800 milivoltios. Para la reducción de una proporción práctica del uranio al estado tetravalente, el potencial de reducción-oxidación ha de reducirse a un valor que no excede de 250 milivoltios. Se ha observado que, cuando se usa hierro para la reducción y ésta se efectúa después de la descomposición, la cantidad de hierro requerida es del orden de 1/10 de la necesaria si la reducción se efectúa junto con la descomposición.

Tras el completamiento del tratamiento reductor según la invención y tras la separación del material no disuelto de la solución sobrenadante, puede recuperarse  $PO_4H_3$  purificado del filtrado de manera conocida, por ejemplo mediante extracción con un disolvente orgánico y re-extracción con agua, tal como se describe en la Patente estadounidense nº 2.880.063 antes mencionada.

La separación del material no disuelto de la resultante solución de ácido fosfórico, puede efectuarse por cualquier procedimiento convencional, tal como filtración, espesamiento, centrifugación y decantación.

De acuerdo con una versión de la invención, la descomposición del fosfato de roca se efectúa introduciendo  $ClH$  gaseoso o una solución acuosa concentrada de  $ClH$  en una suspensión acuosa de fosfato de roca nativo. De esta manera, se mejora la filtrabilidad del residuo no disuelto. Esta mejora es de importancia, puesto que, cuando se actúa por el procedimiento conocido según el cual se introduce el fosfato de roca en ácido fosfórico, la resultante suspensión es ocasionalmente de deficiente filtrabilidad.

363261



5. Algunos constitutivos del fosfato de roca, tales como silicatos, yeso, material orgánica, etc., pueden influir en ciertos casos en el ritmo de filtración. Se ha observado que en tales casos puede mejorarse considerablemente la filtrabilidad si las suspensiones son filtradas a superiores temperaturas.

10. La invención se ilustra con referencia al adjunto dibujo, que es una lámina ilustrativa de operaciones de un proceso para la producción continua de ácido fosfórico y un concentrado de uranio de acuerdo con una versión de la presente modificación.

15. Como se muestra, se introducen continua y concurrentemente fosfato de roca 6 y agua 6' en un recipiente mezclador 1 para producir una suspensión que es transferida a una torre de absorción 2 alimentada con ClH 8. Los gases residuales 7 son retirados de la torre 2 y una suspensión de material no disuelto en  $PO_4H_3$  es retirada a un recipiente 3, donde se efectúa la reducción del uranio desde el estado hexavalente al tetravalente por medio de Fe, representado por 9. Luego se transfiere la suspensión a una espesadora 4, desde donde se retira una solución acuosa de  $PO_4H_3/Cl_2Ca$  10 mediante rebosamiento, mientras se llevan los sólidos húmedos a una centrifugadora 5. El licor madre 11 de esta centrifugadora es recirculado al recipiente mezclador 1 mientras los sólidos retirados de 12 de la centrifugadora constituyen el deseado concentrado de uranio.

30. El anterior procedimiento puede formar parte, por ejemplo, de un proceso combinado en el que se descompone térmicamente una salmuera de  $Cl_2Mg$  concentrada, por ejemplo la denominada salmuera final del Mar Muerto que



363261

queda de la producción de ClK mediante descomposición de carnalita, para producir MgO y ClH. El ClH gaseoso de tal descomposición se pasa luego a la torre de absorción 2, mientras que el agua de lavado del MgO se pasa a la mezcladora 1.

5. El procedimiento anteriormente descrito puede modificarse usando en el recipiente 3 un agente reductor que no sea el Fe, por ejemplo una sal hidrosulfito o pilas galvánicas. Como variante, el recipiente 3 puede omitirse e introducirse pilas galvánicas flotantes en la espesadora 4. Cuando se emplea una reducción galvánica, puede ser preferible cubrir la superficie líquida con partículas flotantes protectoras, por ejemplo de material plástico, a fin de reducir la penetración de aire en la solución, lo que, en caso de producirse, incrementaría el grado de reducción requerido.

La Invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, a los cuales no se limita.

Ejemplo 1

20. Se introdujeron 100 g de fosfato de roca extraído en Arad (Israel), conteniendo un 30,5% de  $P_2O_5$  y 200 ppm de uranio, bastamente molido, de manera que pasase un 35% por una criba de 100 mallas, en 100 ml de agua, y se agitó la mezcla durante 1 hora. Seguidamente se añadieron
25. 240 ml de ácido clorhídrico concentrado (32% ClH) durante un período de 10 minutos, mientras se continuaba la agitación. El material de roca fué parcialmente disuelto y la suspensión se filtró seguidamente mediante succión a través de un embudo Buchner de 150 mm de diámetro, usando un
30. vacío de 700 mm de Hg. El tiempo de filtración fué de 5

363261



minutos:

El residuo del filtro fue lavado con 30 ml de agua y seguidamente pesó 30 g. El contenido en humedad era del 62%.

5. Como comparación, se descompuso la misma cantidad de igual fosfato de roca, de manera conocida, introduciéndola en 340 ml de ácido clorhídrico (20%), mientras se agitaba durante 8 minutos, filtrándose seguidamente la suspensión bajo las mismas condiciones que antes. El tiempo de filtración en este experimento fue de 27 minutos.

Ejemplo 2

15. A una suspensión de 200 g del anterior fosfato de roca en 500 ml de agua, se introdujo cloruro de hidrógeno gaseoso durante 1 hora. El material de roca fue parcialmente disuelto en la suspensión y luego se filtró como anteriormente. El tiempo de filtración fué de 6 minutos.

Ejemplo 3

20. Se trataron 100 g. del anterior fosfato de roca con ácido clorhídrico según el procedimiento del Ejemplo 1. Se obtuvieron 360 ml de una suspensión, que fué centrifugada durante 15 minutos a 2.500 rpm. Se obtuvieron 335 ml de un centrifugado claro y 25 g. de la masa lavada.

Ejemplo 4

25. A una suspensión de 100 g. del anterior fosfato de roca y 1 g. de polvo de hierro en 100 ml. de agua, se añadieron 240 ml de un ácido clorhídrico acuoso al 32%. Al cabo de 15 minutos, se completó la disolución y se filtró la suspensión de igual manera a como se describe en el Ejemplo 1. Se obtuvieron 28 g. de una masa de filtro húmeda, que después de secarse pesó 13 g. Esta masa contenía 1.400 ppm de

30.

303261



uranio, lo que suponía un 94% del contenido en uranio del fosfato de roca nativo. El enriquecimiento de uranio en la masa del filtro, comparado con su contenido en el fosfato de roca nativo, era 7,2 veces mayor.

5.

Ejemplo 5

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 3, usando 1 g. de hidrosulfito sódico como agente reductor, en lugar de hierro. Se obtuvieron 12 g. de una masa de filtro seca que contenía 1.380 ppm. de uranio, lo que suponía el 83% del uranio total presente en el fosfato de roca nativo. El enriquecimiento del uranio fué de 6,9 veces.

10.

Ejemplo 6

Se repitió el experimento del Ejemplo 3, sin el agente reductor, observándose que el contenido de uranio en la masa del filtro ascendía a sólo el 45% del uranio total originalmente presente en el fosfato de roca nativo.

15.

Ejemplo 7

Se descompusieron muestras de 1 kg. de fosfato de roca, de composición similar a la del usado en los Ejemplos 1 a 6, pero de filtración más lenta al estar en suspensión, mediante la adición de ClH a una suspensión acuosa de la roca y polvo de hierro a varias temperaturas. Luego se filtraron las resultantes suspensiones en un vacío de 370 mm de Hg., usando un embudo Buchner de 240 mm. de diámetro, a varias temperaturas. Se obtuvieron aproximadamente 3,5 litros de un filtrado y de 160 a 300 g. de una masa húmeda (obteniéndose la cifra inferior a mayor temperatura). La dependencia del tiempo de filtración respecto a la temperatura se muestra en la siguiente tabla:

20.

25.

303201



	<u>Temperatura de filtración</u> °C	<u>Tiempo de filtración,</u> minutos
	42	62
	60	17
	75	9
5.	95	6

Ejemplo 8

Se descompusieron 2 kg. de fosfato de roca, que contenían 193 ppm de uranio, mediante adición de 4,8 litros de ClH concentrado y 10 g de polvo de hierro en 2 litros de agua, a una suspensión calentada de la roca. Tras el completamiento de la disolución, la temperatura de la resultante suspensión era de 92°C. La filtración se efectuó como se describe en el ejemplo 7 y el tiempo de filtración fué de 16 minutos.

15. El peso de la masa del filtro húmeda era de 355,5 g y su contenido en humedad del 44,5%. La concentración de uranio en la masa, en seco, era de 1.800 ppm. de manera que el enriquecimiento fue de 9,3 veces.

20. El filtrado de ácido fosfórico contenía 26,6 mg. de uranio, lo que supone un 7% menos del mismo.

Ejemplo 9

25. Se molieron en partículas de un tamaño de 200 a 250 mallas, según la criba standard Tyler, 200 g. de fosfato de roca que contenían un 32,2% en peso de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, un 35% en peso de Ca y 150 ppm (que ascendían a 30 mg) de uranio, introduciéndose luego en 960 ml de una solución acuosa de ClH al 16%, a una temperatura de 80°C, agitándose la mezcla durante 30 minutos. El potencial de reducción-oxidación durante este tiempo fue de 800 milivoltios. Seguida-

363261



- mente, se introdujo 1 g. de polvo de hierro en la mezcla de reacción, con lo que el potencial de reducción-oxidación descendió a 200 milivoltios, y se continuó la agitación durante 30 minutos. El material no disuelto fue filtrado luego y se observó que contenía 17,0 mg. de uranio, mientras que los 13,0 mg. restantes del total de 30 mg. contenidos en la alimentación se encontraron en el filtrado.
- 5.

Ejemplo 10

10. Se repitió el experimento del Ejemplo 9, usando para la reducción una pila galvánica cerrada sumergida en la suspensión y que comprendía una barra de hierro fundido y una barra de grafito como electrodos. La superficie líquida se cubrió por medio de una lámina de polietileno
15. y, al fin de reducir al mínimo la oxidación por penetración de aire, se dejó progresar la reducción galvánica hasta que el potencial de reducción-oxidación descendió a 200 mV y seguidamente se elaboró la mezcla.

- Uranio en el residuo sólido del filtro - 15,6 mg.
20. Uranio en el filtrado - 14,9 mg.

Ejemplo 11

- Como comparación, se repitió el experimento del Ejemplo 9, añadiendo sin embargo el hierro a la mezcla al comienzo, de manera que la descomposición y la reducción
25. avanzasen simultáneamente. A fin de establecer un potencial de reducción-oxidación de 200 mV necesario para una eficiente reducción del uranio, se necesitó una cantidad de 10 g. de polvo de hierro, es decir, 10 veces la cantidad del Ejemplo 9. La mezcla de reacción fué elaborada como en el Ejemplo 9 y se establecieron los siguientes resultados:
- 30.



363261

-4 FEB

Uranio en el residuo sólido del filtro - 20 mg.

Uranio en el filtrado - 10 mg.

N O T A

- La Patente de Invención, que se solicita por veinte años, para España, de acuerdo con la vigente legislación deberá recaer sobre: "PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE UN CONCENTRADO DE URANIO A PARTIR DE FOSFATO DE ROCA NATIVO", con Prioridades en Israel: Patente 29.507, de fecha 20 de Febrero de 1968, a nombre de Don Simcha Harel y Don Simcha Abrahami y Estado de Israel-Comisión de Energía Atómica y Patente de Adición nº 31.429, de fecha 15 de Enero de 1969, a nombre de Estado de Israel - Comisión de Energía Atómica, según las características esenciales de las siguientes:

R E I V I N D I C A C I O N E S

15. 1ª.- Procedimiento de producción de un concentrado de uranio a partir de fosfato de roca nativo, en el que el contenido del concentrado es superior al presente en el material de roca nativo, cuyo procedimiento comprende la descomposición del fosfato de roca con ClH, la sujeción de la mezcla de reacción a un tratamiento reductor mediante el cual el uranio es reducido desde el estado hexavalente al tetravalente, y la separación, como concentrado de uranio, del material no disuelto de la resultante solución de ácido fosfórico.
20. 2ª.- Procedimiento de producción de un concentrado de uranio a partir de fosfato de roca nativo, según la reivindicación 1ª, en el que la descomposición se efectúa en presencia de un agente reductor.
25. 3ª.- Procedimiento de producción de un concentrado de uranio a partir de fosfato de roca nativo, según la
- 30.

363261



reivindicación 1ª, en el que la mezcla de ácido fosfórico y residuo no disuelto, resultante de la descomposición por ácido clorhídrico, es sometida a un tratamiento reductor tras el completamiento de la descomposición.

5. 4ª.- Procedimiento de producción de un concentrado de uranio a partir de fosfato de roca nativo, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que se usa hierro o una sal hidrosulfito para la reducción.

10. 5ª.- Procedimiento de producción de un concentrado de uranio a partir de fosfato de roca nativo, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que la reducción se efectúa por medio de un elemento galvánico cerrado, por lo menos.

15. 6ª.- Procedimiento de producción de un concentrado de uranio a partir de fosfato de roca nativo, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, en el que la descomposición del fosfato de roca se efectúa introduciendo ClH gaseoso o una solución acuosa concentrada de ClH en una suspensión acuosa de fosfato de roca nativo.

20. 7ª.- PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE UN CONCENTRADO DE URANIO A PARTIR DE FOSFATO DE ROCA NATIVO.

Según queda sustancialmente descrito en la pre-

.../...

303261



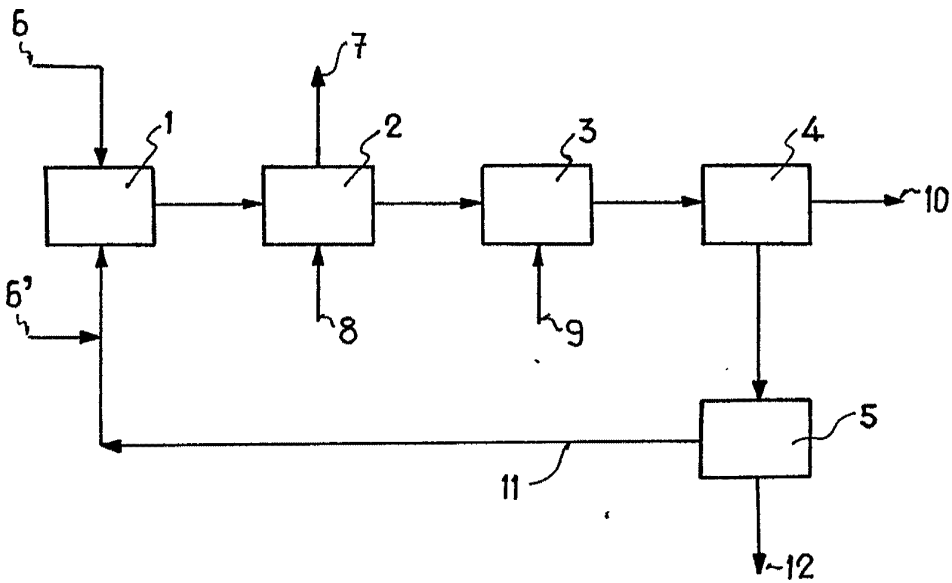
sente memoria que consta de quince hojas ,escritas a máqui-  
na por una sola cara y dibujos.

Madrid, 4 de Febrero de 1969

ESTADO DE ISRAEL, COMISION DE ENERGIA  
ATOMICA  
P. P.

FRANCISCO GARCIA CABRERIZO  
P. P.

Firmado: M<sup>a</sup> Dolores Jorquera



Madrid, 4 FEB. 1969

ESTADO DE ISRAEL, COMISION DE ENERGIA ATOMICA.

P. P.

FRANCO  
M...

Escala variable