

PATENTE DE INVENCION

B 3127.6.

**3.<sup>A</sup> COPIA**

**364489**

*Memoria Descriptiva*

sobre:

"Procedimiento para el tratamiento de minerales  
uraníferos".

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>e-23</u>
SUBCLASE <u>B</u>

-----

*Solicitante* Sociéte UGINE KUHLMANN, entidad francesa, residente en 10 rue de Général Foy, Paris 8<sup>e</sup>, Francia.

-----

La presente invención se refiere al tratamiento de minerales uraníferos particulares con el fin de extraer el uranio con un buen rendimiento. Estos minerales son esencialmente minerales fosfatados en los que el uranio está en su ma-

5.

yor parte en forma de otunita  $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2$ . Sin embargo, junto a la otunita, contienen también compuestos de uranio dispersados en una ganga constituida principalmente de fosfato tricálcico y sílice.

5.

Pueden tener contenidos en  $\text{P}_2\text{O}_5$  y  $\text{CaO}$  bastante diversos, lo que corresponde a proporciones variables de las dos formas principales bajo las cuales se encuentra el uranio. Se encuentra por

10. ejemplo las composiciones ponderales siguientes:

$\text{P}_2\text{O}_5$ %	1,09	4,79	3,82	23,43	12,38	4,13
$\text{SiO}_2$ %	79,39	65,78	70,82	25,25	51,3	63,50
U %	0,108	0,590	0,082	0,222	0,233	0,867
$\text{CaO}$ %	0,40	3,88	4,80	31,04	15,75	1,70
$\text{Al}_2\text{O}_3$ %	4,25	4,05	0,80	1,25	7,42	13,22
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ %	5,60	6,10	7,50	9,50	7,0	8,0

En promedio su contenido en alúmina combinada es pequeño.

15. Se sabe que el uranio combinado con el ácido fosfórico en forma de otunita puede ser fácilmente solubilizado por un tratamiento alcalino simple con carbonato de sodio. Aplicado a los minerales identificados anteriormente, este método de ataque no conduce, en general, más que a rendimientos muy medios porque el uranio presente en forma distinta de la otunita no es atacado. Esto ha llevado a la solicitante a buscar un procedimiento que conduzca a bue-

20.

nos rendimientos en todos los casos, incluso para minerales muy ricos en fosfato de cal.

5. Es conocido que los fosfatos de calcio insolubles en agua pueden ser atacados por una solución saturada de anhídrido sulfuroso. Este procedimiento aplicado a la fabricación del fosfato bicalcico está descrito en la publicación AE HUGUES y F.K. CAMERON (Ind. Eng. Chem. 23, 1262-1931).

10. Por otra parte, es conocido que el  $SO_2$  puede utilizarse como agente de taque de ciertos minerales uraníferos fosfatados cuya ganga está constituida principalmente de fosfato de aluminio (WAVELLI TE) y de fosfato doble de Al y Ca (pseudo-WAVELLITE) y que deben previamente sufrir un tratamiento térmico a temperatura elevada (600°C). Este es principalmen

15. te el caso de ciertos minerales fosfatados uraníferos pobres de FLORIDA cuyo tratamiento está descrito en la patente americana nº 2 841 467 del 18 de enero de 1.955. En este procedimiento discontinuo, el ataque

20. se hace después de un tratamiento térmico, que se efectúa en medio acuoso suficientemente concentrado y a una temperatura relativamente elevada (hasta 80°C) lo que corresponde para el conjunto del tratamiento, a un gasto elevado de calor, teniendo en cuenta la

25. importancia de la ganga.

La presente invención se refiere a un procedimiento que evita tal gasto de calorías y que puede aplicarse al tratamiento directo de un mineral extraído del yacimiento en forma de un lodo

30. más o menos espeso sin que sea necesario secar este

y con mayor razón calcinarle a alta temperatura. Tal procedimiento no conduce más que a un pequeño gasto de energía que presenta un gran interés en ciertas situaciones geográficas de los yacimientos.

5. El procedimiento según la invención comprende la introducción del mineral dividido, en un sistema de reactores sucesivos en los que se hace circular al mismo tiempo, en corrientes paralelas o en contra-corrientes, una solución acuosa que
10. contenga  $\text{SO}_2$  y la materia sólida en curso de tratamiento, estando mantenido el conjunto a una temperatura comprendida entre 5 y  $30^\circ\text{C}$ , de preferencia entre 15 y  $25^\circ\text{C}$ .
15. Es evidente que la noción de corrientes de sólidos y de líquido implica que las alimentaciones del sistema del reactor se efectúa de una forma progresiva, en continuo o por fracciones regularmente escalonadas.
20. El mineral sometido al procedimiento debe estar en forma dividida. Un triturado fino se recomienda, pero se ha observado que no es necesario respetar una granulometría precisa. Los granos no deben sin embargo tener dimensiones superiores al milímetro. Dimensiones inferiores a  $2/10$
25. de milímetro son preferidas.
- El líquido introducido puede ser una solución acuosa de  $\text{SO}_2$  o de agua ordinaria.
- Se emplea en cada reactor una relación ponderal elevada entre el líquido y el sólido con el fin de que en cada uno de ellos la solución
- 30.

- tenga un contenido en uranio de preferencia inferior a 1,5 g/l. La relación ponderal líquido/sólido es tanto más elevada cuanto el contenido del mineral en  $P_2O_5$  es mayor; al menos es igual a 4, comprendida en general entre 4 y 12, de preferencia entre 5 y 7. Parece que el interés de esta relación elevada sea asegurar una solubilización progresiva de  $P_2O_5$  y de U y de evitar una envoltura de los granos susceptible de frenar la reacción, incluso inhibirla completamente.
- 5.
10. El gas sulfuroso puede introducirse en totalidad en una extremidad de la serie de reactores; pero es preferible introducirle en varios reactores, por ejemplo por borboteo en las soluciones correspondientes, y mantener así estas soluciones saturadas a pesar del consumo de  $SO_2$ .
15. Es de notar que el mineral puede introducirse en el primer reactor en forma de una lechada, lo que evita un secado previo. Esto es particularmente ventajoso cuando el mineral ha sufrido un triturado húmedo o cuando se ha extraído en forma de una lechada húmeda. Sin embargo si se dispone de un mineral triturado seco no está excluido introducirle en esta forma en el procedimiento.
20. Es preferible hacer recorrer la serie de los reactores por el líquido y el sólido a contra-corriente. Se añaden entonces a cada reactor un espesador que recibe la lechada procedente del reactor y donde se separa, en general por simple decantación, de una parte un licor que se vierte hacia el reactor precedente, de otra parte una lecha-
- 25.
- 30.

da espesa que se dirige hacia el reactor siguiente, los términos de "reactor precedente" y de "reactor siguiente" están apreciados teniendo en cuenta el sentido de circulación del sólido. La lechada que contienen el

5. último reactor está constituido de una solución relativamente pobre en uranio, próxima a la solución nueva introducida y de un lodo muy pobre de uranio. La solución y el sólido residual se separan por métodos en sí conocidos, por ejemplo por decantación o filtración.

10. El sólido es sometido a un lavado metódico por medio de agua o de una solución ligeramente acidulada.

El número de reactores no está limitado. Estará determinado en función de diferentes

15. factores económicos. Sin embargo se puede decir que un aumento del número de reactores corresponde a una mejora del rendimiento de extracción.

El empleo de una contra-corriente sólido-solución presenta las ventajas usuales de los

20. métodos de este género, es decir de la puesta en contacto de los productos sólidos más espesos con las soluciones más ricas en agente de ataque. No obstante, cuando, como se prefiere, el agente de ataque se introduce en cada reactor, esta ventaja no parecería

25. evidente porque en los diferentes reactores la solución tiene prácticamente la misma concentración en agente de ataque. Se ha comprobado con sorpresa que estos métodos presentan una eficacia inesperada, verosimilmente como consecuencia de una limitación de

30. los contenidos de las soluciones en fosfato monocal-

cico y en bisulfito de calcio.

Es preferible agitar energicamente la lechada presenta en cada reactor.

5. Como se ha dicho, la temperatura en los diferentes reactores se mantiene bastante baja, aunque se sabe que la velocidad de ataque de los fosfatos por  $\text{SO}_2$  aumenta rápidamente por encima de  $30^\circ\text{C}$ . Se puede operar a la presión atmosférica o a presiones superiores, tales como 5 atmósferas absolutas.

10. El procedimiento permite hacer pasar en solución hasta 80% e incluso 90% del uranio presenta inicialmente en el mineral. Las soluciones obtenidas, en las que el uranio es enteramente hexavalente, contienen 0,2 y 1,5 g por litro; no contienen más que pequeñas cantidades de hierro y de aluminio cuya mayor parte queda en el sólido residual.

15. Para extraer el uranio de la solución obtenida según la invención se pueden utilizar diferentes procedimientos conocidos tales como intercambio en iones, extracción líquido-líquido, precipitación por un metal. La utilización de un disolvente es particularmente ventajosa, porque conduce a un concentrado uranífero relativamente puro y rico en uranio.

20. Se pueden recuperar el  $\text{SO}_2$ , libre o combinado, presente en las soluciones desembarazadas del uranio calentándolas bajo reflujo con ebullición suave. Las soluciones uraníferas obtenidas según el procedimiento de la invención convienen par

5. ticularmente para los procedimientos de extracción líquido-líquido; porque contrariamente las que resultan de ciertos procedimientos de ataque, descritos por ejemplo en la patente americana nº 2 841 467, no resultan de un procedimiento en el que se añade a menudo al final del ataque un ácido fuerte tal como el ácido sulfúrico.

10. El procedimiento de la invención permite utilizar un gran número de disolventes de carácter catiónico, en particular, a causa de la ausencia de ácido fuerte, los diésteres del ácido ortofosfórico que permiten un rendimiento de extracción de 99,5%.

15. Si se practica la extracción por disolvente, es ventajoso evitar que la solución que sale del último decantador permanezca expuesta a la luz; para esto se la puede someter a la extracción a su salida del decantador.

20. La invención será mejor comprendida por medio de la lectura de la descripción que sigue de un dispositivo dado a título de ejemplo no limitativo, y que se refiere a la figura única que le acompaña. El dispositivo representado comprende una serie de reactores en los que el sólido y el líquido circulan a contra-corriente.

25. Los reactores  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5$  son en número de 5. Cada uno de ellos está provisto de un agitador  $A_1, A_2, A_3, A_4, A_5$  está asociado a un decantador  $D_1, D_2, D_3, D_4, D_5$ . El mineral, en forma de una lechada espesa, se introduce por  $a_1$ . Se in-

5. introduce por  $l_6$  una solución acuosa de  $SO_2$  o de agua pura. La circulación de los productos, análogo para cada uno de los pares reactor-decantador, será descrita en el caso del par  $R_2 - D_2$ . El reactor  $R_2$  recibe por  $a_2$  una lechada espesa, procedente del decantador precedente  $D_1$  por  $b_2$ , un licor claro procedente del decantador siguiente  $D_3$  y por  $c_2$  una corriente de  $SO_2$ . La lechada se extrae del reactor  $R_2$  por  $d_2$  y es enviada al decantador  $D_2$ ; en este se decanta con formación de una capa líquida  $L_2$  que por  $l_2$  se dirige hacia el reactor precedente  $R_1$  y una lechada espesa  $B_2$  que por  $a_3$  se dirige hacia el reactor siguiente  $R_3$ . Los pares reactor-decantador de extremidad  $R_1 - D_1$ , y  $R_5 - D_5$  funcionan de la misma forma, salvo en los puntos siguientes: el líquido extraído por  $l_1$  del decantador  $D_1$  constituye la solución uranífera buscada. El reactor  $R_5$  está alimentado por  $l_6$  en solución fresca y la lechada extraída por  $a_6$  del decantador  $D_5$  contiene el residuo espeso resultante del procedimiento.
10. 15. 20. Los ejemplos siguientes no limitativos ilustran el procedimiento de la invención.

#### EJEMPLO 1

25. Se ha utilizado un sistema de 5 reactores que funcionan en continuo a contra-corriente como se representa en la figura 1.

El mineral tratado tenía la composición ponderal siguiente en seco:

$P_2O_5$	12,38 %
$SiO_2$	51,3
U	0,233
CaO	15,75
$Al_2O_3$	7,42
$Fe_2O_3$	7,0
varios	5,917

uranio presente en forma de otunita: 46 %

Se tritura a una dimensión como máximo igual a 0,15 mm.

5. Se introdujo por  $a_1$  a razón de 117 g/h en forma de una lechada acuosa al 50% en peso.

Por  $l_6$  se introdujeron en continuo 0,496 l/h de una solución acuosa saturada en  $SO_2$  de temperatura comprendida entre 18 y 22°C.

10. Se introdujeron en cada reactor 10 l/h de  $SO_2$ .

15. El volúmen de la suspensión extraída por cada una de las tubuladuras  $d$ , y enviada a cada uno de los reactores, fué aproximadamente de 0,63 l/h.

Se extrajeron por  $l_1$  0,47 l/h de una solución clara que contenía 0,250 g/l de uranio hexavalente.

20. El sólido residual extraído por  $a_6$  no contenía, tras lavado metódico cuidadoso, más que 13,5 % del uranio inicialmente contenido en el mineral.

La solución resultante se sometió

a un método de extracción por disolvente para extraerle el uranio.

EJEMPLO 2

Se utiliza la misma instalación que

5. es el ejemplo 1.

El mineral tenía la composición siguiente, sobre seco:

$P_2O_5$	4,13 %
$SiO_2$	63,5
U	0,867
CaO	1,70
$Al_2O_3$	13,22
$Fe_2O_3$	8,0
varios	8,583

La otunita representaba 86% del uranio presente.

10. El mineral había sido triturado a una dimensión inferior a 0,15 mm. Se introdujo por  $a_1$  a razón de 185 g por hora en forma de una lechada que contenía 1,5 partes de agua por 1 parte de mineral.

15. Por  $l_6$  se introdujeron en continuo 0,5 l/h de agua a una temperatura comprendida entre 18 y 22°C.

Se introdujeron en cada uno de los reactores  $R_1, R_2, R_3$ , 10 l/h de  $SO_2$ .

20. El volumen de la suspensión, extraída por cada una de las tubuladuras y enviado a

cada uno de los reactores, fué de aproximadamente 0,77 l/h.

Se extrajeron por l<sub>1</sub> 0,415 l/h de una solución clara que contenía 1,5 g/l de uranio.

5. El residuo extraído por a<sub>6</sub> no tenía tras 90 horas de marcha continua más que 13% del uranio inicial.

EJEMPLO 3

10. Este ejemplo y el ejemplo 4 muestran el interés que presenta el modo de realización preferido de la invención, a contra-corriente de líquido y de sólido con introducción del agente de ataque en varios reactores. El ejemplo 3 se refiere en efecto a un caso en el que el agente de ataque se ha introducido únicamente en el primer reactor.
- 15.

El mineral utilizado en este ejemplo como en el ejemplo 4 tenía la composición siguiente, sobre seco:

P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	9,96 %
SiO <sub>2</sub>	52,5
U	0,136
CaO	15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,44
MgO	1,35
varios	6,614
cantidad de otunita	44 %

20. Se trituró a una dimensión inferior a 0,15 mm.

Se utilizó un sistema de cuatro con-  
juntos reactor-decantador semejantes a los utilizados  
en los ejemplos precedentes.

5. El primer reactor  $R_1$  se alimentó  
con mineral seco a razón de 8,33 g por hora y gas  $SO_2$   
se introdujo solamente en este reactor con un caudal  
de 10 l/h aproximadamente.

En el último reactor se introdujo  
agua pura, con un caudal de 54 mililitros por hora.

10. La temperatura se mantuvo en 22°C.  
Se extrajeron por  $l_1$  una solución  
que contenía 215 mg por litro de uranio. El rendi-  
miento de solubilización era de 71%.

#### EJEMPLO 4

15. Se utilizó un sistema de cinco con-  
juntos reactor-decantador que funciona como se ha des-  
crito a propósito del sistema representado en la fi-  
gura 1.

20. El mineral era el mismo que el del  
ejemplo 3. Se introdujo en el primer reactor  $R_1$  en  
estado seco a razón de 25 g/h.

En el último reactor se introdujo  
agua pura a razón de 0,162 l/h.

25. En los reactores  $R_1, R_2, R_3$  se in-  
trodujo igualmente gas  $SO_2$  con un caudal de 10 l/h a-  
proximadamente.

30. Con estas velocidades de introduc-  
ción, la duración total de contacto entre el sólido  
y el líquido en los tres reactores de ataque  $R_1, R_2$  y  
 $R_3$  que funcionaban a contra-corriente, equivalía a la

duración de 12 horas utilizando solo el reactor R<sub>1</sub> del ejemplo 3.

- Se obtuvo una solución con 237 mg/l. de uranio y el rendimiento de extracción fué de 81%.
- 5.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia con fecha 8 de marzo de 1.968, bajo el número PV. 142.934, accgiéndose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE MINERALES URANIFEROS"; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- 1ª.- Procedimiento para el tratamiento de minerales uraniferos, en el que el uranio se encuentra principalmente en forma de otunita y de compuestos dispersados en una ganga a base de fosfato tricalcico y de sílice, con el fin de hacer pasar el uranio en solución, caracterizado porque el mineral dividido se introduce en un sistema de varios reactores sucesivos en los que circula y es mantenido en contacto con soluciones acuosas de SO<sub>2</sub> mantenidas a

temperatura comprendida entre 15 y 30°C.

2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el sólido y el líquido circulan en corrientes paralelas.

5.

3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el sólido y el líquido circulan a contra-corriente.

4ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1, 2 y 3, caracterizado porque la temperatura está comprendida entre 15 y 25°C.

10.

5ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el líquido se introduce en el último reactor.

6ª.- Procedimiento, según la reivindicación 5, caracterizado porque el líquido introducido es agua.

15.

7ª.- Procedimiento, según la reivindicación 5, caracterizado porque el líquido introducido es una solución acuosa de SO<sub>2</sub>.

20.

8ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se introduce SO<sub>2</sub> gaseoso en el menos uno de los reactores.

9ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el mineral introducido está en forma de un lodo espeso.

25.

10ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el mineral introducido está en forma pulverulenta.

11ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el sólido se in-

30.

treduce en continuo.

12<sup>a</sup>.- Procedimiento, según la rei  
vindicación 1, caracterizado porque el sólido se in-  
treduce por fracciones regularmente escalonadas.

5. 13<sup>a</sup>.- Procedimiento, según cual-  
quiera de las reivindicaciones anteriores, caracteri-  
zado porque la relación ponderal líquido sobre sólido  
en cada reactor está comprendida entre 4 y 12.

10. 14<sup>a</sup>.- Procedimiento, según la rei  
vindicación 13, caracterizado porque la mencionada  
relación ponderal está comprendida entre 5 y 7.

15. 15<sup>a</sup>.- Procedimiento, según la rei  
vindicación 2, caracterizado porque en cada reactor  
está asociado un decantador que recibe la lechada ex  
traída del mencionado reactor y en el que se separa  
el líquido dirigido sobre el reactor precedente y el  
sólido dirigido hacia el reactor siguiente.

20. 16<sup>a</sup>.- Procedimiento, según la rei  
vindicación 1, caracterizado porque la solución pro-  
cedente del último reactor se somete a una extrac-  
ción por disolvente orgánico del uranio que contie-  
ne.

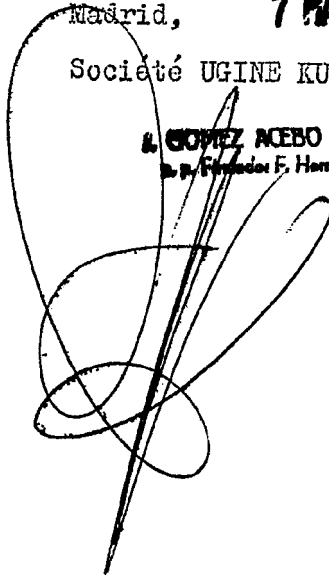
25. 17<sup>a</sup>.- Procedimiento para el tra-  
tamiento de minerales uraniferos; tal y como queda  
sustancialmente descrito en la presente Memoria y  
en los adjuntos dibujos.

Esta Memoria consta de diecisiete  
hojas, escritas a máquina por una sola cara.

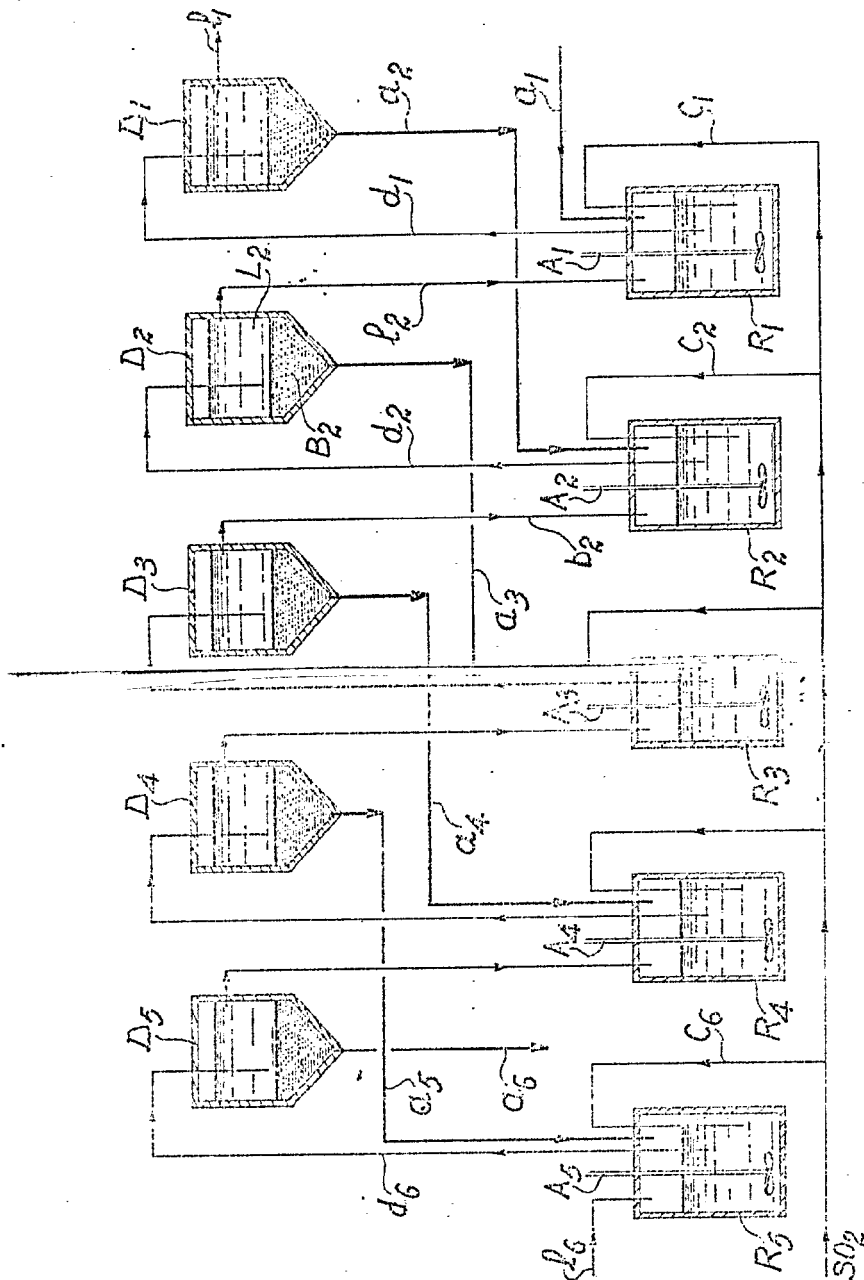
Madrid, **7 MAR 1969**

Société UGINE KUHMANN,

**A. GÓMEZ ACEBO Y MODER**  
Ingeniero F. Hernández Ruiz

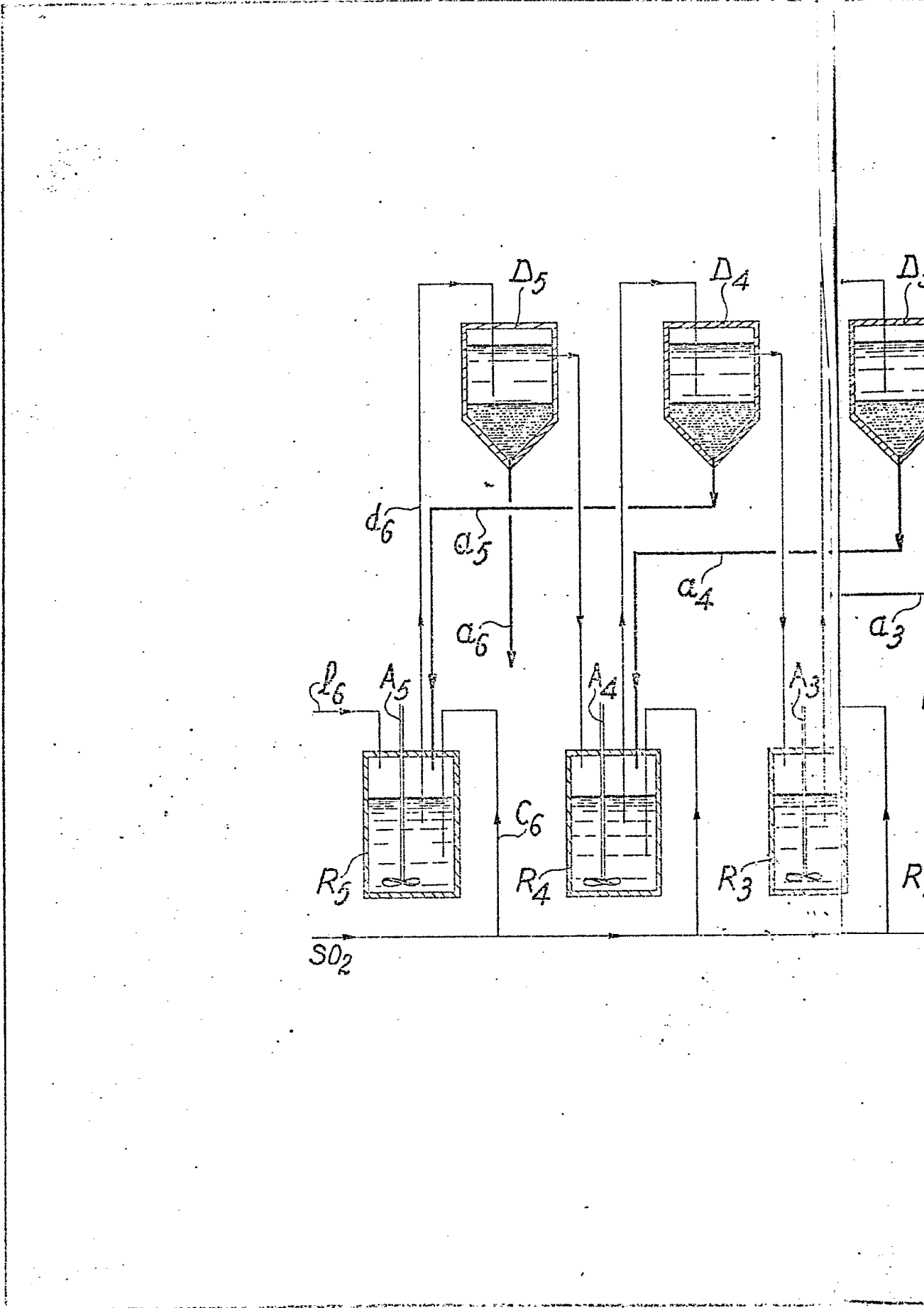
A large, stylized handwritten signature in black ink, consisting of several overlapping loops and a long vertical stroke extending downwards.

# ESCALA VARIABLE

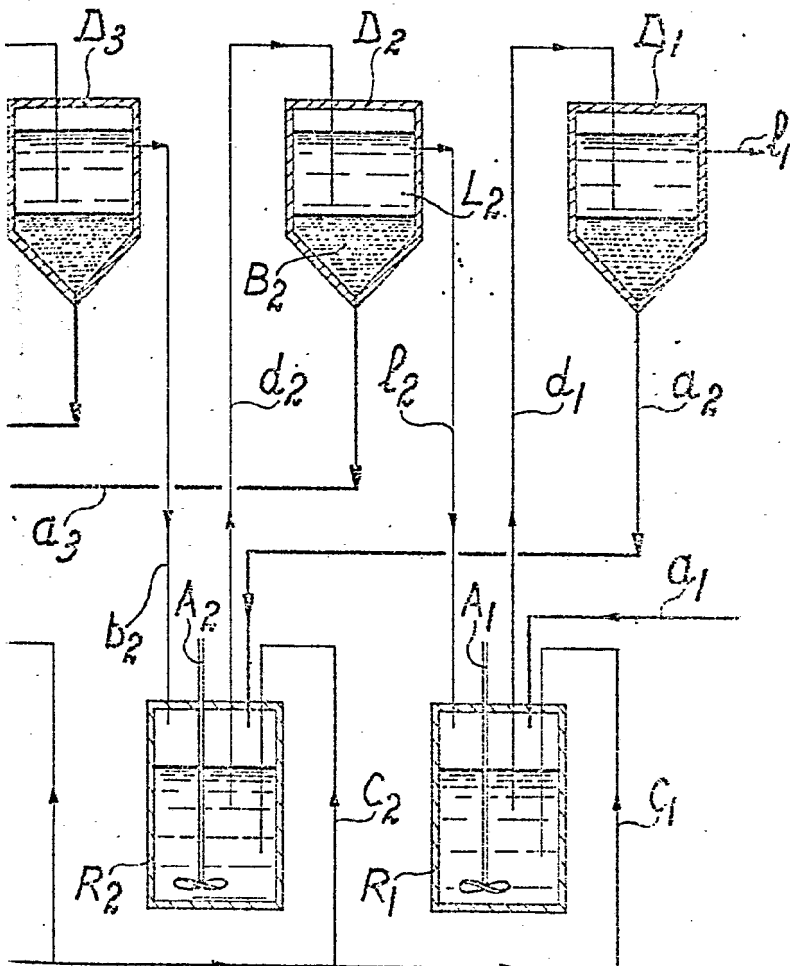


7 MAR. 1969  
INVENTOR  
GONZALEZ ACEBO Y MODELA  
P. E. FERNANDEZ, E. HERNANDEZ, RUIZ

POOR QUALITY



**ESCALA  
VARIABLE**



7 MAR. 1969

Memrid  
L. GOMEZ ACEBO Y MODEY  
F. Firmador: F. Hernández Ruiz