

384390



384390

SECCION TECNICA
CLASIFICACION
CLASE <u>601</u>
SUBCLASE <u>9</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: UGINE KUHMANN

RESIDENCIA: 10 rue du Général Foy, PARIS 8e, Francia,

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO DE EXTRACCION DEL

URANIO DE SUS MINERALES"

Prioridad: Patente francesa n. 69/36.271 del 22.10.69

MC.

**POOR
QUALITY**

384390



OCT. 1970

1 Es sabido que el uranio puede extraerse de sus mi-
nerales mediante ataques ácidos o alcalinos carbonatados
que forman, con la adición eventual de un oxidante, ya sea
una sal de uranilo soluble, por ejemplo UO_2SO_4 , ya sea un
5 carbonato de uranilo igualmente soluble en un exceso de
reactivo.

Por razones económicas y tecnológicas, el reactivo
ácido más frecuentemente empleado es el ácido sulfúrico,
y generalmente es perdido ya sea porque es neutralizado
10 por los elementos alcalinos del mineral o porque se proce-
de a una neutralización voluntaria final de las soluciones
para permitir su vertido al medio natural.

A causa de esta pérdida el proceso se orienta hacia
un ataque alcalino, cuando los elementos alcalinos dominan
15 en el mineral y suponen un consumo exagerado de ácido.

El invento se refiere a un procedimiento de extrac-
ción del uranio de sus minerales por vía química, en el
que el consumo del reactivo de ataque está limitado a pér-
didas inevitables, recuperándose la casi totalidad bajo su
20 forma de empleo.

El procedimiento del invento consiste en atacar el
mineral de uranio con bisulfato amónico, formar una papi-
lla acuosa, extraer de la fase líquida de esta papilla los
compuestos de uranio que se encuentran disueltos en ella,
25 y reutilizar para el ataque el bisulfato amónico resultan-
te de la descomposición del sulfato amónico formado por
una parte durante el ataque y por otra parte por la acción
de NH_3 sobre los productos resultantes del ataque y de la
puesta en medio acuoso.

30 La cantidad de bisulfato empleado depende de la na-

384390



OCT. 1970

1 turaleza del mineral. El cálculo se realiza teniendo en
cuenta los elementos del mineral que dan sulfatos por
acción del bisulfato de ataque. En estas condiciones, la
5 cantidad de bisulfato es generalmente próxima a la este-
quiométrica, pero es posible solubilizar el uranio del mi-
neral empleando una cantidad menor de bisulfato.

Este ataque puede realizarse en medio acuoso a una
temperatura como máximo igual a la temperatura de ebulli-
ción bajo la presión de servicio o en medio anhidro a una
10 temperatura comprendida entre 200° y 320°C. Por encima de
250°C en ataque anhidro, el empleo directo de sulfato amó-
nico realiza conjuntamente la disociación térmica del sul-
fato y el ataque por el bisulfato que resulta de esta di-
sociación. El resultado del ataque es la formación de sul-
15 fato amónico, sulfatos de diversos elementos atacables del
mineral, como sulfatos de Ca, Al, y Fe y sulfato de urani-
lo o uranoso según la naturaleza del mineral y la adición
eventual de un oxidante o de un reductor que la inercia
oxo-reductora del sulfato permite utilizar indiferentemente.

20 El uranio es solubilizado con el sulfato amónico
en la fase líquida de la papilla, obtenida directamente me-
diante un ataque en medio acuoso o por posterior dilución
con agua de la masa sólida cuando se ataca en seco.

25 La extracción del uranio solubilizado se realiza di-
rectamente a partir de la papilla, por ejemplo mediante el
empleo de elementos fijantes como las resinas o por cual-
quier otro medio conocido (por ejemplo resinas, disolventes,
precipitación química o electroquímica, etc.) a partir de
la fase líquida previamente separada. La fase de recupera-
30 ción del reactivo de ataque consiste en el desplazamiento

384390

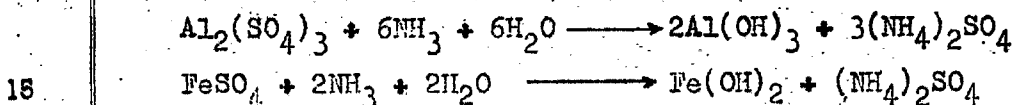


OCT. 1970

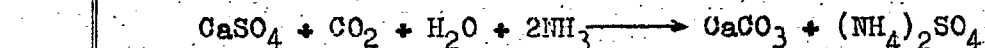
1 por el amoniaco del ión SO_4^{--} de los sulfatos metálicos
formados en el momento del ataque, para formar sulfato amó-
nico del que se reutilizan los productos de disociación
térnica, bisulfato y amoniaco.

5 Entre los constituyentes del mineral, algunos auto-
rizan el reciclado directo del sulfato amónico por simple
tratamiento con NH_3 y otros requieren un reactivo comple-
mentario.

10 En la primera categoría figuran, por ejemplo, los
compuestos de aluminio y de hierro. Durante el ataque dan
sulfatos y el tratamiento con NH_3 en medio acuoso precipi-
ta los hidróxidos y forma sulfato de NH_4 según una de las
reacciones siguientes:



En la segunda categoría figuran en particular
los compuestos cálcicos. La retrogradación del sulfato cálcico
formado tiene lugar según la reacción



con precipitación de carbonato cálcico.

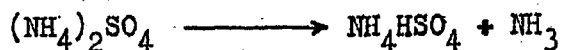
El procedimiento del invento se presta a diversas
variantes según el momento en que los sulfatos resultantes
del ataque sean transformados por retrogradación en sulfato
amónico.

25 Una primera variante está esquematizada en la fi-
gura 1 en el caso en el que el ataque se haga en medio
acuoso. Al reactor (A) llegan el mineral (1), el bisulfa-
to amónico (2) y el agua (3). Después de una permanencia a
una temperatura próxima a la ebullición a la presión atmos-
férica, la papilla se lleva por (4) a (B) donde es filtra-
30



384390

1 da y lavado el precipitado. El líquido extraído por (5)
contiene principalmente sulfato amónico, sulfatos solu-
bles procedentes del ataque y sulfato de uranio. Este últi-
mo se extrae por (6) gracias al conjunto (C-C') de extrac-
5 ción-regeneración. El líquido desuranado es enviado por
(7) a un nuevo reactor (D) al mismo tiempo que por (8) es
enviado el sólido procedente de (B) que está constituido
por sulfatos insolubles y por elementos inatacables e in-
solubles del mineral. Los reactivos son el amoniaco intro-
ducido por (9), eventualmente el gas carbónico introducido
10 por (10) en forma gaseosa o en forma de una solución, por
ejemplo de un carbonato o de carbamato amónico. La papilla
formada extraída por (11) se filtra y el precipitado se
lava en (E). Este precipitado estéril, formado de hidróxi-
dos, carbonatos y sales insolubles del mineral, es elimina-
15 do en (13). El líquido (12) es una solución de sulfato amó-
nico. Se evapora y se disocia por el calor en (F) hacia
250-320°C el sulfato amónico, según la conocida reacción



20 El amoniaco es reciclado por (9) hacia (D) y el bi-
sulfato por (2) hacia el reactor de ataque (A).

Puede ser ventajoso utilizar el líquido desuranado
(7) para el lavado del precipitado en (B).

25 En una segunda variante, esquematizada en la figu-
ra 2 en el caso de ataque en medio acuoso, se agrupan las
reacciones químicas en un solo reactor (A) en el que de una
parte se ataca el mineral conducido por (21) con el bisul-
fato amónico introducido por (22) en presencia del agua
introducida por (23) y por otra parte se asegura la retro-
30 gradación por el amoniaco introducido por (24) en presen-



1970

384390

1 cia de un exceso de gas carbónico introducido por (24),
sirviendo este exceso para solubilizar el uranio bajo forma de carbonato de uranilo y amonio. La papilla extraída por (26) se filtra y se lava el precipitado en (B). El precipitado estéril es eliminado por (27). Del líquido extraído por (28), que contiene en solución el sulfato amónico y el uranio pasado bajo forma de carbonato de uranilo y amonio, se extraen en (G) los compuestos de uranio, por ejemplo mediante un calentamiento que descompleja el
5 carbonato de uranilo y precipita el hidróxido o el carbonato de uranilo extraído por (29) y que provoca el desprendimiento de CO_2 y de amoníaco que son reciclados por (25) hacia el reactor (A). El líquido residual extraído en (32) es una solución de sulfato amónico. Se evapora este líquido y después se disocia en (F) el sulfato cristalizado. El amoníaco extraído por (33) y el bisulfato que se producen son reciclados por (22) hacia el reactor (A). Por (34) se aporta el CO_2 necesario para la precipitación. Aquí no se ha producido nada más que una sola separación de ganga estéril y de precipitado de regeneración, lo que simplifica las operaciones y limita la cantidad de agua a evaporar para recuperar el sulfato amónico.
10
15
20

25 En todos los casos, el CO_2 puede ser proporcionado por la combustión que produce la energía térmica necesaria para el funcionamiento de la instalación. Si el combustible contiene azufre, es ventajoso recuperar al mismo tiempo en medio amoniacal el SO_2 formado y transformarlo catalíticamente en SO_3 para compensar, por lo menos en parte, las pérdidas de reactivo.

30 Si en lugar de efectuar las reacciones a la presión

384390



1970

1 atmosférica, se aumenta o se disminuye la presión de trabajo en función de las condiciones económicas particulares, se continúa dentro de los límites del invento.

5 El procedimiento del invento es aplicable al tratamiento de todos los tipos de minerales de uranio secos o en pulpa, tanto carbonatados como fosfatados o graníticos. Es especialmente ventajoso para los minerales grandes consumidores de reactivo de ataque ya que, según este procedimiento, el reactivo de ataque es reciclado íntegramente.

10 Las reacciones se prestan a operaciones en forma continua.

15 Los ejemplos particulares que siguen están dedicados a los tres tipos de minerales granítico, carbonatado y fosfatado. Ilustran diversos modos de operación del procedimiento.

EJEMPLO 1

20 Se disponía de un mineral granítico del cual el 96,4 % estaba formado por materiales silíceos inatacables por los ácidos. Además contenía 0,126 % de uranio, 1,2 % de óxido de hierro soluble, 1,8 % de óxido de aluminio y 0,4 % de cal, medidos sobre el producto seco.

25 A 100 kg de mineral obtenidos en forma de pulpa molida con 50 kg de agua, se agregan 20 kg de bisulfato amónico, procedente de la disociación de 22,9 kg de sulfato con liberación de 2,9 kg de amoníaco y 1 kg de persulfato amónico. Se lleva a una temperatura próxima a la ebullición durante 2 horas y se obtienen 96,4 kg de sólido, conteniendo todavía 0,0065 % de uranio, es decir el 5,4 % del uranio utilizado y 73,6 kg de solución.

30

384390



1970

1

Entonces se utilizan dos caminos para extraer el uranio:

5

a) Siguiendo el primer camino, la papilla ácida se filtra y se lava sobre dos pisos de filtro rotativo con 100 kg de agua y se recogen 124,6 kg de solución ácida conteniendo 0,12 kg de uranio. Este uranio en medio sulfatado es fácilmente fijado sobre resinas aniónicas fuertes o extraído por un disolvente apropiado y recuperado por medios conocidos.

10

Después de la extracción, se inyectan de nuevo los 2,9 kg de amoniaco en solución que habían fijado una parte del CO_2 procedente del combustible de calefacción. De esta forma se precipitan los hidróxidos de hierro y de aluminio y carbonato cálcico.

15

Por filtración y lavado con 10 kg de agua, el precipitado obtenido proporciona 114,6 kg de solución que se evapora para recuperar 23,1 kg de sulfato amónico.

20

b) Según el segundo camino, la papilla ácida es neutralizada directamente por los 2,9 kg de amoniaco en solución en la cual se encuentran además 1 kg de amoniaco y 2 kg de CO_2 en exceso.

25

El amoniaco ha precipitado el hidróxido de hierro y de aluminio y, en presencia de CO_2 , ha formado con la cal un carbonato insoluble. El uranio es solubilizado en forma de carbonato de uranilo complejo. La papilla alcalina se filtra y se lava para separar el sólido estéril, sobre dos pisos de filtro rotativo, con 10 kg de agua y se obtienen 122,5 kg de solución conteniendo 0,12 kg de uranio.

30

Por ebullición se expulsa el CO_2 y el amoniaco que son recuperados para ser reciclados y se precipitan



1970

384390

1 0,182 kg de sales insolubles que contienen 65 % de uranio.

EJEMPLO 2

5 En las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, se ataca en presencia de 0,8 kg de hidrosulfito sódico conjuntamente con los elementos reductores del mineral. El uranio es transformado en sulfato uranoso. La solución extraída según la variante 1 a) es adicionada de pirofosfato sódico $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ después de una neutralización parcial con amoníaco. El precipitado de pirofosfato uranoso es filtrado
10 y el filtrado se trata como el 1 a) mediante el complemento necesario de amoníaco para precipitar los elementos y recuperar el sulfato amónico.

EJEMPLO 3

15 Se disponía de un mineral básico con un contenido en uranio del 0,182 %, conteniendo además 64,3 % de sílice y materiales inatacables por los ácidos, 28,2 % de carbonato cálcico, 4,2 % de alúmina y 3,0 % de óxido de hierro.

20 A 100 kg de mineral en forma de pulpa molida con 100 kg de agua, se añaden 80 kg de bisulfato, procedente de la disociación de 91,8 kg de sulfato amónico que proporcionan además 11,8 kg de amoníaco, y 1 kg de persulfato amónico. La mezcla se trabaja en cubas apropiadas y en presencia de un antiespumante para evitar los desbordamientos
25 debidos al desprendimiento de CO_2 e inmediatamente después de la reacción se deja 2 horas en un medio agitado a la temperatura alcanzada naturalmente. Se obtienen entonces 96,8 kg de sólido formado por la materia inatacable y sulfato cálcico y 80,8 kg de solución. El CO_2 liberado es
30 reabsorbido en el circuito de recuperación amoniacal. Para



1970

384390

1

extraer el uranio, se utilizan dos caminos siendo el segundo más favorable industrialmente.

5

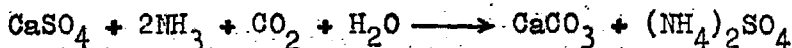
La pagilla ácida se filtra y se lava sobre dos pisos de filtro rotatorio con 100 kg de agua y se obtienen 188,5 kg de solución conteniendo 0,1739 kg de uranio.

Este uranio en forma de uranilo es extraído fácilmente por una de las técnicas antes citadas.

10

Después de la extracción, se inyectan de nuevo las cantidades de amoníaco y de CO₂ necesarias para llevar el pH a 8 y precipitar la cal y los sulfatos solubles. El precipitado decantado se une a la masa insoluble primaria la cual es diluída con 50 kg de agua, se agrega el resto del amoníaco cargado de CO₂ y se mantiene durante 8 horas a unos 60°C para provocar la retrogradación según la reacción ya escrita:

15



La masa obtenida se filtra de nuevo y se lava para extraer el sulfato amónico y las dos soluciones se unen y se evaporan para recuperar los 80 kg de sulfato empleados.

20

La pulpa se carga directamente con 11,8 kg de amoníaco y el CO₂ liberado por el ataque, a los que se han agregado 3 kg de CO₂ y 1,5 kg de amoníaco en exceso en presencia de 100 kg de agua suplementaria. Después de 10 horas de contacto en un medio agitado a unos 65°C, se filtra y se lava la materia insoluble con 100 kg de agua, obteniéndose 232,5 kg de solución que contiene 0,1735 kg de uranio.

25

Por ebullición y después concentración, se recupera el uranio y el sulfato en la forma antes descrita, obteniéndose 0,3 kg de precipitado al 57 % de uranio.

30



CT. 1970

384390

1 Igualmente se ha comprobado que el uranio puede extraerse mediante resinas conocidas utilizadas para las soluciones carbonatadas o sulfatadas después de haber expulsado el exceso de CO_2 y NH_3 y acidulado de nuevo la solución.
5

EJEMPLO 4

Se trata de un mineral fosfatado con un contenido en uranio de 0,3 %, conteniendo 28 % de P_2O_5 y 39 % de cal.

10 A 10 kg de mineral en forma de pulpa molida con 10 kg de agua, se añaden 13 kg de bisulfato amónico procedente de la disociación de 15 kg de sulfato con producción de 2 kg de amoníaco. Se lleva la temperatura a 100°C y se mantiene este valor durante 2 horas.

15 Entonces se utilizan varios caminos para extraer el uranio. Según un primer camino a):

20 Se filtra el sólido insoluble y se fija el uranio de la solución sobre una resina aniónica. El líquido desuranado se utiliza entonces para desplazar la solución todavía presente sobre el sólido con el fin de extraer la totalidad del uranio. Después de la fijación total del uranio sobre la resina, el conjunto de líquido y sólido es amoniacado con los 2 kg de amoníaco y al final de la operación se inyecta CO_2 del cual se fijan 0,85 kg en la masa bajo la forma de carbonato cálcico.
25

30 La mezcla de sólidos se filtra y se lava con 20 kg de agua proporcionando 35 kg de solución de la que se extraen por evaporación 15 kg de sulfato. La resina, regenerada mediante lavado con cloruro, proporciona una solución en la que se precipitan 27,5 g de uranio empleando sosa.

384390



1970

1

Según un segundo camino b):

5

Se filtra el sólido insoluble y se desplaza la solución todavía presente mediante una solución de bisulfato amónico en la cantidad deseada. La solución obtenida que contiene 28,7 g de uranio se neutraliza parcialmente para precipitar una mezcla de fosfato que arrastra bajo forma de fosfato de uranilo y amonio todo el uranio presente. La riqueza de este precipitado filtrado y lavado es solo del 32 % en metal. Su reactividad le hace apto para sufrir una purificación a fondo por un método conocido.

10

La solución privada del uranio se mezcla con el sólido estéril y la mezcla se trata según las modalidades precedentes.

15

Según un tercer camino c):

20

Se diluye con 10 kg de agua y después se inyecta directamente en la papilla el amoniaco de disociación, operando en varias etapas para formar fosfatos de calcio insolubles. Se termina con una inyección conjunta de CO_2 y NH_3 para formar carbonato cálcico. Se fijan 0,7 kg de CO_2 .

25

Se añade un exceso de CO_2 y NH_3 para llegar a 1,2 kg de carbonato en solución y después la masa se mantiene durante 2 horas con agitación a unos 60°C .

Se filtra y se lava con 10 kg de agua, recogándose 35 kg de solución que contienen 27,4 de uranio.

30

Por ebullición se precipitan 50 g de sólido conteniendo 54 % de uranio. Después de filtrar, se recuperan por evaporación 15 kg de sulfato en los que han sido reciclados 0,4 g de uranio hacia el ataque.



384390

EJEMPLO 5

1 Se disponía de un mineral fosfatado con un contenido en uranio del 0,25 %, conteniendo 30 % de P_2O_5 y 48 % de cal.

5 Se mezcla con sulfato amónico en la proporción de 1 parte en peso de mineral por 1,5 partes en peso de sulfato amónico y la mezcla se introduce en forma continua en un horno calentado a $305^{\circ}C$, en donde el tiempo de permanencia es de 2 horas aproximadamente. A la salida del horno la masa se diluye con agua a razón de 0,65 partes en peso por parte en peso de mezcla.

10 La papilla obtenida presenta entonces las características del ejemplo precedente y se la puede tratar de la misma forma para recuperar 0,23 kg de uranio por 100 kg de mineral y 1,5 partes en peso de sulfato a reciclar por parte de mineral empleado.

15 En resumen la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:



384390



1970

REIVINDICACIONES

1

1. Un procedimiento de extracción del uranio de sus minerales que consiste en atacar el mineral con bisulfato amónico, formar una papilla acuosa, extraer de la fase líquida de ésta los compuestos de uranio que se han disueltos, y volver a utilizar para el ataque el bisulfato amónico contenido en el sulfato amónico formado por una parte en el momento del ataque y por otra parte mediante la acción del amoníaco sobre los otros productos resultantes del ataque y la puesta en medio acuoso.

5

10

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el ataque tiene lugar en medio anhidro entre 200° y 320°C y en el que se forma a continuación la papilla acuosa.

15

3. Un procedimiento según la Reivindicación 2, en el que se introduce en el reactor de ataque el mineral y el sulfato amónico reciclado, se calienta a una temperatura superior a 250°C para disociar térmicamente el sulfato amónico y efectuar el ataque por el bisulfato así formado y se recupera el amoníaco desprendido para utilizarlo en la fase de retrogradación.

20

4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el ataque tiene lugar en medio acuoso, a temperatura inferior a 200°C y eventualmente bajo presión.

25

5. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 a 3, en el que los compuestos de uranio se extraen directamente de la papilla.

6. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 a 3, en el que se separa la fase líquida de la papilla y de

30

38 4 390



1970

1

ella se extraen los compuestos de uranio.

7. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 a 5, en el que se efectúa la retrogradación con amoniaco de los sulfatos metálicos de la papilla de ataque.

5

8. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 a 5, en el que la retrogradación de estos sulfatos se efectúa mediante la acción del amoniaco y por lo menos otro reactivo.

10

9. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 a 5, en el que se efectúa la retrogradación con NH_3 y CO_2 , lo que provoca simultáneamente la disolución del uranio en forma de carbonato de uranilo y amonio.

15

10. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 a 8, en el que la retrogradación se realiza separadamente sobre la fase líquida y sobre la fase sólida.

11. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 a 8, en el que se utiliza la fase líquida desuranada para lavar los productos sólidos resultantes del ataque.

20

12. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO DE EXTRACCION DEL URANIO DE SUS MINERALES".

25

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de quince páginas mecanografiadas, y dibujos adjuntos.

Madrid, 9 octubre 1.970

BERNARDO UNGRIA

P.P.

30

384390

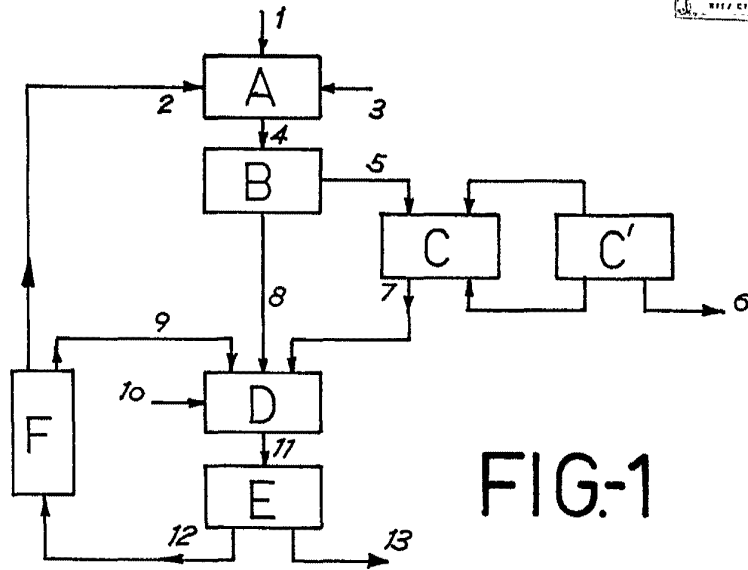


FIG-1

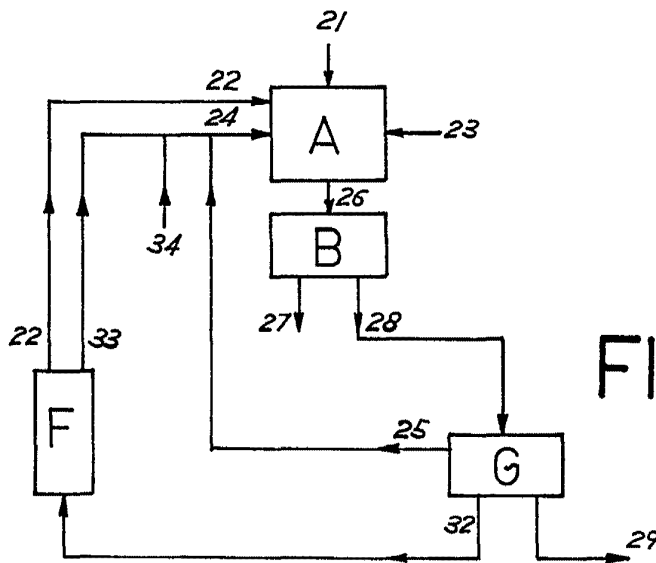


FIG-2

ESCALA VARIABLE

Madrid, 9 de Octubre de 1970

BERNARDO UNGRIA

P. P.

384390

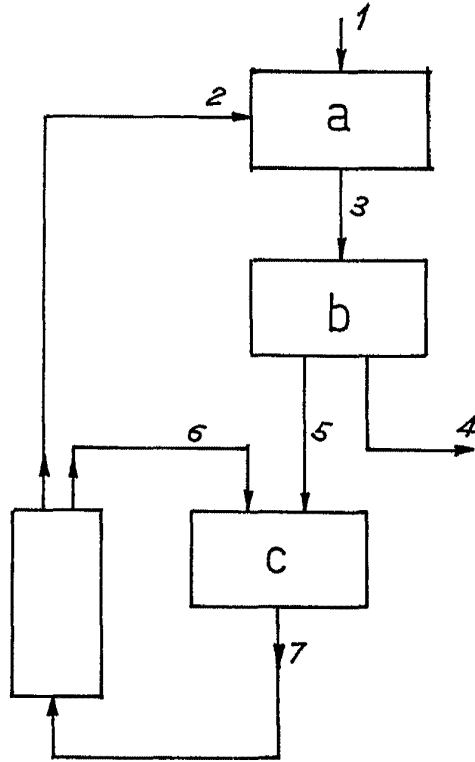


FIG-3

ESCALA VARIABLE

Madrid, 9 de Octubre de 1970

BERNARDO UNGRIA

p. p.

