

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

19 ES	21	11 NUMERO	10 AI
		466804	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		8 FEB. 1978	

- 5 ENE. 1979

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
77 03486	8 Febrero 1977	Francia

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C22B	- - -

54 TITULO DE LA INVENCION
"Procedimiento de tratamiento de un mineral uranífero"

71 SOLICITANTE (S)
COMPAGNIE GENERALE DES MATIERES NUCLEAIRES (COGEMA)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
31-33, rue de la Fédération, 75015 París, Francia

72 INVENTOR (ES)
Paul Lafforgue, Jean Grenier y G. Rivoire

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
M. Curell Sufiol

PL 0023 78 B - COGEMA  
EX-FR

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

por VEINTE años

5. solicitada en España a favor de COMPAGNIE GENERALE DES MATIERES NUCLEAIRES (COGEMA), de nacionalidad francesa, domiciliada en 31-33, rue de la Fédération, 75015 París, Francia, por "Procedimiento de tratamiento de un mineral uranífero", con prioridad de la solicitud francesa 77 03486 de fecha 8 Febrero 1977. - - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

10. La invención se refiere a un procedimiento de tratamiento de un mineral uranífero que contiene azufre en estado de sulfuro, de sulfato o de los dos a la vez, para extraer del mismo el uranio. La invención es también aplicable a unos minerales que contienen además materias orgánicas reductoras, que comprenden particularmente unos ácidos orgánicos, del tipo de los que están designados bajo la expresión de "ácidos húmicos", y que, por ataque alcalino de oxidación, dan unos "humatós" solubles. - - - - -
- 15.

Es bien conocido por los especialistas que los

procedimientos de tratamiento químico de los minerales uraníferos, generalmente llevados al estado dividido por molido o por cualquier otro procedimiento análogo, pueden en su mayor parte ser clasificados en dos categorías distintas. -

5. A la primera categoría pertenecen los procedimientos por vía ácida, los cuales consisten en tratar el mineral con unas soluciones a base de ácido sulfúrico que contiene en general también un oxidante. El carácter muy agresivo de estas soluciones frente al mineral hace que los procedimientos de esta primera categoría sean los más extendidos. - - - - -

10. Sin embargo, en el caso de minerales calcáreos, o que contienen de una forma general proporciones elevadas de carbonatos, estos tratamientos ácidos pueden entonces utilizar cantidades considerables de ácido sulfúrico, puesto que proporciones importantes de éste pueden ser entonces consumidas por los carbonatos naturales presentes en el mineral.

15. Sin embargo el procedimiento ácido permanece a menudo preferido, incluso para el tratamiento de minerales que contienen proporciones no despreciables de carbonatos, a pesar del inconveniente que representa el sobreconsumo de ácido sulfúrico, cuando poseen un contenido no despreciable de materias orgánicas. El carácter oxidante de las lejías de tratamiento debe entonces ser tanto más enérgico cuanto más marcado es el carácter reductor de estas materias orgánicas.
- 20.
- 25.

nicas, dada la necesidad conocida por el técnico de transformar el uranio, a menudo tetravalente en estos minerales, en uranio hexavalente, de forma que permita la transformación de este metal en constituyentes solubilizables en las leñas de tratamiento. - - - - -

5.

Los procedimientos que pertenecen a la segunda categoría mencionada más arriba recurren a unas leñas alcalinas, esencialmente a base de carbonatos de sodio, a menudo a la vez de carbonato ácido y de carbonato neutro de sodio.

10.

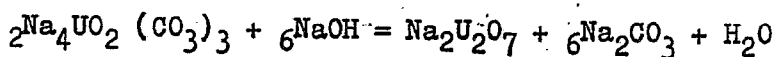
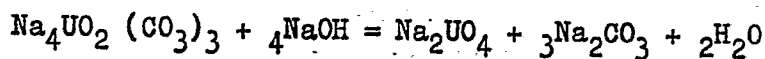
Estos procedimientos, que deben también ser realizados en condiciones oxidantes, prevén la transformación del uranio del mineral en medio oxidante en uraniltricarbonato de sodio, que se disuelve entonces en la leña alcalina. La reacción utilizada puede estar representada por la ecuación química siguiente: - - - - -

15.



Se sabe que el uranio puede entonces ser recuperado a partir de estas leñas alcalinas, en caso necesario diluido previamente, en particular por precipitación del uranio fuera de los licores uraníferos obtenidos. Estas reacciones pueden entonces estar representadas por las reacciones químicas siguientes: - - - - -

20.



Con respecto al tratamiento ácido, la disolución alcalina presenta una mayor selectividad respecto al uranio, de lo que resulta un número reducido de las etapas de purificación ulteriores del uranio producido. Es sin embargo bien conocido que el procedimiento alcalino es mucho menos agresivo, y ello incluso bajo condiciones operatorias severas, particularmente bajo presión y temperatura elevadas. - - - - -

10. Si se incrementa la concentración de los reactivos, se encuentran de nuevo, al final del ataque, unos licores demasiado concentrados en carbonatos de sodio para que el uranio pueda ser separado de los mismos por precipitación con sosa en buenas condiciones. Es preciso entonces o bien aumentar considerablemente el consumo de sosa, o bien diluir previamente el licor alcalino. Cualquiera que sea la solución adoptada, se realizará en detrimento del rendimiento. - - - - -

20. Además, estas materias orgánicas, particularmente cuando contienen ácidos reductores, tienden a disolverse también en los licores alcalinos de tratamiento, por lo que aparece un factor de polución extremadamente importante del uranio, ulteriormente recuperado fuera de estos licores. -

25. Asimismo, el procedimiento alcalino es de aplicación difícil a unos minerales que tengan grandes contenidos de azufre, tanto que sea en forma de sulfatos como de sulfu

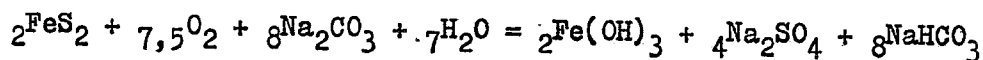
ros. Ciertamente, cuando estos sulfuros están suficientemen-  
te cristalizados, un método clásico consiste en separarlos  
por flotación y en tratarlos separadamente por un método  
ácido puesto que, en prácticamente todos los casos, una par-  
te del uranio es arrastrada en el concentrado de sulfuros.

5.

Los sulfuros no separados por este tratamiento o, a fortio-  
ri, la totalidad de estos sulfuros en ausencia de cualquier  
tratamiento de separación previa, son a su vez transforma-  
dos en sulfatos en el curso del tratamiento oxidante, por

10.

ejemplo según la ecuación química siguiente, cuando se tra-  
ta de sulfuros de hierro del tipo FeS<sub>2</sub>: - - - - -



Los licores alcalinos de tratamiento tienden en-  
tonces a cargarse de sulfato, el cual, por un efecto de sa-  
les bien conocido, molesta la extracción del uranio. Este  
efecto de sales tiende a desempeñar una función cada vez  
más importante, puesto que los licores de tratamiento se  
cargarán de sulfato en el curso de sus reciclajes sucesivos  
para el ataque del mineral, de donde aparece la necesidad  
de purgar a menudo la instalación, y la producción de efluen-  
tes que contienen esencialmente sulfato de sodio, del cual  
es conocido el carácter particularmente polucionante. Ade-  
más, se registran pérdidas considerables de carbonato de so-  
dio, las cuales gravan de forma particularmente importante  
la rentabilidad del procedimiento. - - - - -

15.

20.

- Estos inconvenientes se adicionan entre sí, cuando el mineral contiene a la vez azufre, difícilmente separable por un procedimiento físico, y materias orgánicas, se concibe difícilmente la posibilidad de la aplicación de los
5. procedimientos alcalinos a tales minerales. A título de ejemplo de tales minerales, se pueden citar algunos que se encuentran en el Hérault y que contienen a la vez: - - - -
- unos carbonatos (inicialmente dolomita clásica o una dolomita ferruginosa de tipo anquerita), en unos contenidos expresados en CO<sub>2</sub> que pueden situarse entre 5 y 10% en peso;
- 10.
- unas materias orgánicas, en unos contenidos que pueden situarse particularmente entre aproximadamente 1 y aproximadamente 5% en peso, las cuales comprenden unos constituyentes con carácter grafitico más o menos marcado, unos hidrocarburos y diversas materias orgánicas, particularmente unos
15. "ácidos húmicos"; - - - - -
- unos sulfuros (pirita y pirrotina) de los que solamente una pequeña parte puede ser separada por flotación; - - - -
- unos sulfatos, y probablemente azufre ligado a las materias orgánicas. - - - - -
- 20.

La invención tiene por objetivo evitar en gran parte los inconvenientes que han sido indicados en lo que concierne a los procedimientos alcalinos, particularmente

- hacerles aplicables a unos minerales que contienen proporciones que pueden ser elevadas de azufre y, en ciertos casos, de materias orgánicas; y tiene más particularmente aún por objetivo proponer un procedimiento alcalino, el cual,
5. conservando las cualidades de selectividad propias de este tipo de procedimiento, es esencialmente susceptible de ser utilizado sin pérdidas excesivas de los constituyentes costosos de las lejías alcalinas, en especial el carbonato de sodio, y que, incluso cuando es aplicado a minerales que
10. tienen contenidos elevados de azufre y de materia orgánica, tales como los que se han indicado a título de ejemplo. - -

- El procedimiento de tratamiento según la invención, con la ayuda de soluciones alcalinas a base de carbonato de sodio, en presencia de un oxidante, particularmente
15. gaseoso, tal como el aire o un gas que contiene oxígeno, por ejemplo aire enriquecido en oxígeno, está caracterizado porque se realiza en dos etapas, siendo sometido el mineral, en una primera etapa, a la acción de una solución de preata que diluida de carbonato de sodio, cuya concentración no ex
20. cede sensiblemente, o de muy poco, a la que es necesaria para la realización de la disolución de la mayor parte del azufre inicialmente contenido en el mineral y transformado al estado de sulfatos, en presencia del oxidante y después, en una segunda etapa, a la acción de una solución de ataque,
25. más concentrada en carbonato de sodio, que permite la extracción y la solubilización en el medio de la mayor parte

del uranio contenido aún en el mineral, no extraído en el medio de preataque de la primera etapa. - - - - -

5. Para comodidad de la exposición, se indica que se rán designadas en lo que sigue, bajo las expresiones "lejías de ataque" o "soluciones" de preataque o de ataque, las lejías y soluciones que son puestas en contacto con el mineral a tratar. Se recurrirá sin embargo a la expresión "licores de preataque o de ataque", para designar las soluciones que se obtienen al término de las operaciones de preataque o de
10. ataque, después de separación del mineral tratado. - - - -

El procedimiento según la invención puede ser aplicado de la misma manera a minerales uraníferos que contienen también materias orgánicas reductoras. - - - - -

15. A título de ejemplo, el procedimiento según la invención puede ser aplicado con éxito a un mineral que contiene más de 0,5%, por ejemplo aproximadamente 0,6% a aproximadamente 1% en peso de azufre y más de 1%, particularmente de aproximadamente 1 a aproximadamente 5% en peso de materias orgánicas. - - - - -

20. La invención aprovecha los comportamientos diferenciados que se han constatado de los constituyentes esenciales de los minerales tratados frente a soluciones de carbonato de sodio. - - - - -

En lo que concierne a los sulfatos, se observa que es posible extraer la mayor parte de los mismos con la ayuda de una solución relativamente diluida de carbonato de sodio. - - - - -

5. Este procedimiento en dos etapas es ventajoso de varios puntos de vista. Se ha constatado en efecto que recurriendo, en la primera etapa, a una solución de preataque que tiene un contenido en carbonato de sodio tal que el licor obtenido al término del preataque tenga una concentración residual de carbonato, particularmente comprendida entre aproximadamente 10 y aproximadamente 20 g por litro, se colocaba en las condiciones óptimas, por lo que resulta: -

10. - por una parte la extracción de la mayor parte del azufre en estado libre o combinado que el mineral contenía en origen, en forma de sulfatos; - - - - -

15. - por otra parte, la precipitación por la sosa del uranio ya extraído por este licor de preataque, fuera de éste. - -

20. A nivel de la segunda etapa, la extracción del uranio que permanece en el mineral está facilitada debido a la fuerte reducción de los contenidos en azufre obtenidos en el curso de la primera etapa. Además, las lejías fuertemente carbonatadas utilizadas en esta segunda etapa pueden ser recicladas varias veces para el ataque de nuevas cargas de mineral que han sufrido previamente el preataque en el cur-

- so de la mencionada primera etapa, sin cargarse rápidamente de sulfato de sodio, de lo que resulta la posibilidad de un rendimiento de conversión útil incrementado del carbonato de sodio que contienen; en otros términos, un rendimiento de uranio extraído incrementado por la utilización de una cantidad total más reducida de carbonato de sodio. - - - -
- 5.

- A nivel de las materias orgánicas, se observa que no son muy afectadas por la primera etapa de la invención. Esta aprovecha sin embargo las cinéticas de disolución diferentes, que han sido constatadas, del uranio, por una parte, y de las materias orgánicas por otra parte, en unas soluciones de carbonato de sodio concentradas, para permitir la extracción de la mayor parte del uranio contenido en este mineral, sin, al mismo tiempo, arrastrar proporciones importantes de materias orgánicas solubilizadas en la lejía alcalina. Como se expondrá de forma más detallada a continuación en esta descripción, en relación con la figura 1 de los planos, se ha constatado que la proporción de uranio extraída del mineral, en función del tiempo de su contacto con la lejía alcalina, crece rápidamente desde el principio, para atenuarse a continuación, cuando el tiempo de ataque se prolonga. Por el contrario, las proporciones de materia orgánica extraídas, relativamente pequeñas al principio de la puesta en contacto, tienden a acelerarse, cuando el ataque es prolongado. Resulta por consiguiente posible extraer la mayor parte del uranio, contenido aún en el mineral en
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

el curso de la segunda etapa, antes de que cantidades importantes de materias orgánicas hayan tenido tiempo de disolverse en el medio. - - - - -

- La duración del mantenimiento en contacto del mineral y de la solución de ataque concentrada de carbonato de sodio, en la segunda etapa del procedimiento según la invención, será ciertamente, en la práctica, función de los contenidos de los minerales tratados en los diversos constituyentes que han sido previstos. Es preciso sin embargo observar que es en general bastante corta. En la práctica, se puede considerar que el tiempo, necesario para la extracción de aproximadamente 95% del uranio que queda en el mineral, es inferior a aquél para el cual se produce la extracción de aproximadamente 25% en peso de materias orgánicas extraíbles del mineral. Estará muy a menudo comprendido en aproximadamente 3 y aproximadamente 12 horas, a una temperatura comprendida entre aproximadamente 5°C y aproximadamente 140°C. Puede resultar ventajoso trabajar a una temperatura comprendida entre aproximadamente 120°C y aproximadamente 140°C, durante un tiempo comprendido entre aproximadamente 3 y aproximadamente 7 horas. - - - - -
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.

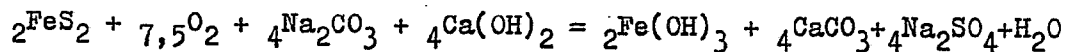
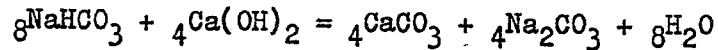
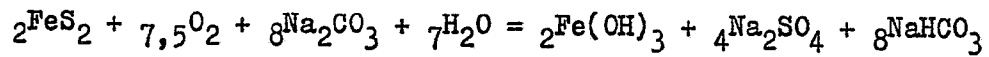
- Preferentemente, la concentración en carbonato de sodio de la solución de preataque está comprendida inicialmente entre aproximadamente 20 y aproximadamente 40 g por litro y la de la solución de ataque entre aproximadamente 70 y aproximadamente 110 g por litro de carbonato de sodio.
- 25.

Este carbonato de sodio puede estar constituido a razón de 0 a 50% aproximadamente de carbonato ácido de sodio y de 100 a aproximadamente 50% de carbonato neutro de sodio (porcentajes expresados en equivalentes sodio). - - -

5. La solución de carbonato de sodio, inicialmente utilizada a nivel de la primera etapa, puede sin embargo no contener carbonato ácido de sodio, puesto que éste tiende a formarse debido a la reacción entre los sulfuros, el oxígeno y el carbonato de sodio. Puede producirse por otra parte, cuando la alcalinidad existe únicamente en forma de carbonato ácido de sodio, un paro de la oxidación de los compuestos que contienen azufre, de manera que, de acuerdo con una característica suplementaria de la invención, se regula el pH de las soluciones de preataque, por introducción controlada en éstas, de una base preferentemente alcalinotérrica, a fin de permitir la transformación por lo menos parcial de los ácidos húmicos o humatos solubles en humatos insolubles en las lejías alcalinas, a los pH deseados. - - - - -
- 10.
- 15.

- Preferentemente, estos pH están regulados a unos valores de aproximadamente 9,5 a aproximadamente 10. Un hidróxido de metal alcalinotérreo, particularmente favorable para permitir la realización de todas estas condiciones, está constituido por el hidróxido de calcio. Ventajosamente, las concentraciones de estos constituyentes en las soluciones de preataque se mantienen a unas proporciones de aproximadamente 10 a aproximadamente 30 g/l. - - - - -
- 20.
- 25.

El conjunto de las reacciones utilizadas puede estar representado por las ecuaciones químicas siguientes: -



- Según otra característica suplementaria ventajosa de la invención, una por lo menos de las mencionadas soluciones de preataque y ataque contiene una cantidad de carbonato de hierro, de hidróxido de hierro, o de una sal capaz de liberar un hidróxido de hierro en el medio, en una cantidad suficiente para permitir un incremento de la cantidad de uranio extraída del medio en el curso de las operaciones correspondientes y disuelta en el medio de extracción. Se ha constatado, en efecto, que estas sales de hierro tenían un efecto favorable sobre las cinéticas de extracción del uranio. - - - - -
- 5.
- 10.

- Las cantidades de hidróxido de hierro o de sales de hierro (expresadas en equivalentes hidróxidos de hierro), relacionadas con el peso de mineral tratado, están ventajosamente comprendidas entre aproximadamente 5 y aproximadamente 40 kg/tonelada; más particularmente entre aproximadamente 5 y aproximadamente 15 kg/tonelada de hidróxido de
- 15.

hierro, o entre aproximadamente 10 y aproximadamente 30 kg/tonelada de carbonato de hierro, por ejemplo de siderita. - - - - -

- Ventajosamente, el conjunto del procedimiento se realiza en continuo, siendo entonces recuperada la mayor parte, sino la totalidad, de la solución resultante de la unión del licor obtenido al término de la operación de preataque, después de separación del mineral tratado, y de los lavados de este mineral, para la producción directa del uranio. Este puede entonces ser recuperado por precipitación directa con hidróxido de sodio en condiciones óptimas, si se ha tenido cuidado de regular el contenido inicial de la solución de preataque a un valor tal que el licor obtenido, al término de la operación de preataque, tenga un contenido en carbonato de sodio comprendido entre aproximadamente 10 y aproximadamente 20 g por litro. - - - - -
- 5.
  - 10.
  - 15.

- La solución de preataque a su vez está ventajosamente constituida por la solución que resulta de la unión de los lavados del mineral, después de separación en la segunda etapa, particularmente por filtración, del primer licor de ataque, el cual es entonces reciclado para el ataque, como se ha indicado. - - - - -
- 20.

- Se sabe en efecto que, después de separación, particularmente por filtración, de los licores de preataque o de ataque, el mineral contiene aún, en estado más o menos
- 25.

absorbido, unas proporciones importantes de líquido, por ejemplo del orden de  $0,35 \text{ m}^3$  de solución por tonelada de mineral. Se concibe por consiguiente la importancia de los lavados y las cantidades, tanto de uranio como de carbonato de sodio, que pueden ser aún así separadas del mineral. --

5. En el caso de un funcionamiento continuo de una instalación que utiliza el procedimiento según la invención, es particularmente ventajoso regular los volúmenes de soluciones acuosas utilizadas para los lavados, con respecto a la masa de mineral tratado en la segunda etapa, de forma que la solución que resulta de su unión tenga una concentración en carbonato de sodio correspondiente sensiblemente a la requerida para la solución de preataque. Esta, en un sistema que funciona en continuo, puede por tanto esencialmente estar constituida, por lo menos en parte, por la solución que resulta de la unión de los lavados del mineral a nivel de la segunda etapa. - - - - -

10. Otras características de la invención aparecerán aún en el curso de la descripción que sigue de ensayos que ponen en evidencia las diversas observaciones que han sido hechas en el marco de la invención, y de un ejemplo de realización completo del procedimiento según la invención. Se hará referencia a los planos en los que la figura 1 muestra unas curvas representativas del comportamiento en la disolución, en un medio de lixiviación, del uranio y de las materias orgánicas contenidas en un mineral, y cuya fig. 2 es un

esquema de instalación que permite la realización del procedimiento según la invención. - - - - -

I - Estudio de las cinéticas de disolución.

1º) Las condiciones operatorias.

5. Se han efectuado unos ensayos en autoclave. A título de comparación, se presentarán los resultados obtenidos al término de un ensayo que no comprende más que una sola operación de ataque. - - - - -

10. Estos diversos ensayos han sido realizados sobre un mineral del Hérault, cuyas características analíticas (por lo menos en lo que concierne a sus elementos principales) eran las siguientes: - - - - -

Análisis expresados en % en peso	
U S materias orgánicas	0,3 0,6 entre 1 y 5
CO <sub>2</sub>	5,5
FeO	3,60
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,86
SiO <sub>2</sub>	47,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,9
Na <sub>2</sub> O	2,0
K <sub>2</sub> O	4,87
CaO	4,37
MgO	2,19
TiO <sub>2</sub>	0,6

Las condiciones de tratamiento han sido las siguientes: - - - - -

a) En el ensayo de comparación que comprende solamente un ataque único.

- 5. Relación en peso de la cantidad de mineral tratado a la cantidad de solución de ataque ..... = 1
- Presión ..... = 9 bars
- Temperatura ..... = 100°C
- 10. Concentración en  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  y  $\text{CO}_3\text{HNa}$ .. = 100 g/l
- Caudal de aire ..... = 40 m<sup>3</sup>/h/t
- $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ..... = 10 kg/t
- Granulometría ..... = 200 micrones
- Duración ..... = variable de 1 a 22 horas

15. b) En el ensayo en dos etapas de acuerdo con la invención.

- En el preataque (primera etapa):

- 20. Relación en peso de la cantidad de mineral tratado a la cantidad de solución de preataque ..... = 1,05
- Presión ..... = 2 bars
- Temperatura ..... = 100°C
- Concentración en  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ..... = 27 g/l
- Caudal de aire ..... = 25 m<sup>3</sup>/h/t
- Duración ..... = 22 horas
- 25.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ..... = 14 kg/t

- En el ataque (segunda etapa):

- 5. Relación en peso de la cantidad de mineral tratado a la cantidad de solución de ataque ..... = 1
- Presión ..... = 6 bars
- Temperatura ..... = 140°C
- Concentración en  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{NaHCO}_3$  . = 100 g/l
- Caudal de aire ..... = 25 m<sup>3</sup>/h/t
- $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ..... = 10 kg/t
- Duración ..... = variable de 1 a 22 horas
- 10. Granulometría ..... = en general 100 micrones

2<sup>a</sup>) Las cinéticas de disolución del uranio.

15. Se han efectuado unas extracciones en el curso de las operaciones de preataque o de ataque indicadas precedentemente, después de los intervalos de tiempo sucesivos, con tados a partir del principio del ataque único en el ensayo de comparación, y del principio del ataque de la segunda etapa en el ensayo de acuerdo con la invención. - - - - -

Los resultados están indicados en la tabla I siguiente: - - - - -

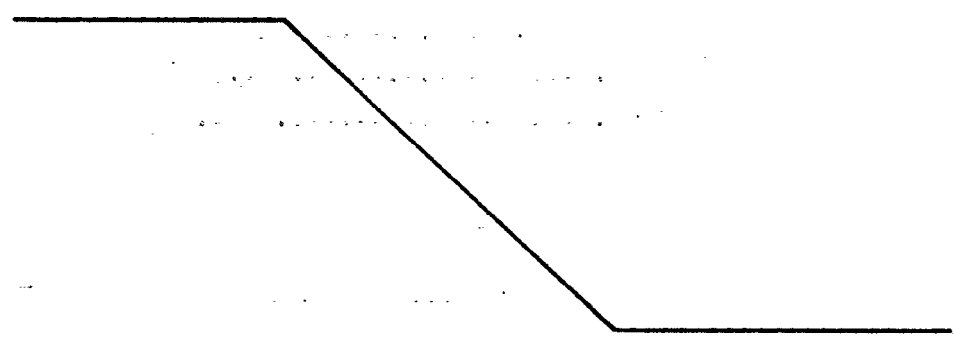


Tabla I.

<u>Preataque</u> (primer tiempo)	Ataque en una sola operación	Ataque en dos tiempos
U solubilizado %		60,2
<u>Ataque</u> (segundo tiempo)		
1 h U solubilizado %		93,8
3 h "		94,9
6 h "	90,0	95,7
12 h "	92,6	96,2
22 h "	95,3	96,4

Esta tabla recuerda las observaciones siguientes:

- La extracción del uranio con un rendimiento aceptable (95 a 96%) es mucho más rápida, en el caso de la "segunda etapa" del procedimiento según la invención, que en el ensayo de comparación. Un rendimiento de extracción del orden de 95% no se obtiene en el ensayo de comparación más que al cabo de 22 horas, mientras que, en la "segunda etapa" se obtiene desde la sexta hora. Este resultado es importante, si se tiene en cuenta que, en el procedimiento según la invención, el problema de la solubilización de las materias orgánicas en el curso del tratamiento del mineral se presenta sobre todo a nivel de la segunda etapa, en presencia de la lejía de extracción con un contenido elevado en carbonato de sodio. - - - - -
- 5.
- 10.

3<sup>a</sup>) Cinéticas de disolución comparadas del uranio y de las materias orgánicas.

5. Se han medido también las proporciones de materias orgánicas disueltas, expresadas en % en la tabla II siguiente, en función del tiempo. - - - - -

Tabla II

Tiempo de ataque en horas	% U solubilizado	Cantidades de materias orgánicas disueltas
1 h	87,4	4
2 h	90,3	8
6 h	91,0	26
12 h	92,8	48
22 h	93,7	100

10. Los resultados están también expresados en la figura 1 por las curvas a y b, respectivamente representativas de las velocidades de disolución del uranio y las materias orgánicas disueltas. La figura 1 ilustra las variaciones en función del tiempo T expresado en horas, de los porcentajes en peso del uranio disuelto (% U), por una parte, y de las materias orgánicas extraíbles del mineral (% M), por otra parte. - - - - -

La tabla II y las curvas hacen aparecer que: - -

15. - la disolución del uranio inicialmente y relativamente rá-

pida, se atenua a continuación, cuando se prolonga el tiempo de ataque (curva asintótica), y, - - - - -

- por el contrario, las proporciones de materias orgánicas que se disuelven en el medio, pequeñas al principio, tienden a acelerarse con el tiempo de ataque. - - - - -

5.

Son estas diferencias en la cinética de las disoluciones, tanto más destacables cuanto el mineral ha sido previamente desembarazado de contenidos importantes en sulfatos, que la invención aprovecha, como ha sido indicado más arriba. Se puede en efecto, después del preataque, limitar la duración del ataque que sigue a aproximadamente 6 horas, lo que no provoca la disolución más que de una pequeña proporción de las materias orgánicas solubilizables. - - -

10.

4<sup>o</sup>) Efectos de sales de hierro sobre el rendimiento de disolución.

15.

Se constata que la adición de hidróxido de hierro o de carbonato de hierro natural, poco costoso, tiene por efecto acelerar aún más la disolución del uranio en el medio de ataque. Los resultados obtenidos figura en la tabla III siguiente. Se han efectuado unas medidas a título de comparación, en cuanto a las proporciones de uranio que entran en solución bajo las mismas condiciones de ataque, pero en ausencia de hierro. - - - - -

20.

Tabla III

		sin oxidante	con $\text{FeCO}_3$ 20 kg/t ó $\text{Fe(OH)}_3$ 10 kg/t
<u>Preataque</u> U solubilizado %		70,0	71,8
<u>Ataque</u>	U solubilizado %		
1 h	"	88,1	92,5
3 h	"	91,7	93,9
6 h	"	92,9	95,4
12 h	"	94,4	96,3
22 h	"	94,4	96,9

Pueden hacerse dos observaciones a partir de estos resultados: - - - - -

- (1) - La presencia de hierro aumenta la disolución del uranio (2 a 3% más). - - - - -
5. (2) - El rendimiento de disolución tiende más rápidamente hacia su máximo en presencia de hierro, lo que permite disminuir el tiempo de ataque. - - - - -

II - Ejemplo de utilización en continuo del procedimiento según la invención.

10. Esta utilización se efectúa en instalaciones cuyos diferentes elementos pueden ser de una concepción totalmente clásica. Esta instalación puede responder al esquema de la figura 2. - - - - -

El mineral llevado al estado dividido en un molino 2, alimentado por 4 con un medio acuoso, eventualmente constituido por la solución de carbonato alcalino diluido, es a continuación decantado en un decantador 5 antes de ser introducido en el reactor de preataque 6, el cual es alimentado por 8 con gas oxidante a presión. Ventajosamente, se introduce por 10 la cal. - - - - -

10. Cuando el preataque ha terminado, la suspensión contenida en el reactor de preataque 6 es llevada a una instalación de filtración 11, en la cual se procede a la separación del mineral, que ha sufrido el preataque, y del licor de preataque. El mineral pasa a continuación a una zona de lavado 12, distinta o no de la instalación de filtración 11. - - - - -

15. El licor de preataque filtrado y los lavados dejan la instalación de filtración y de lavado por 14 y 16, respectivamente, se reúnen y se llevan a un reactor 18 alimentado por 20 con sosa. El licor residual es enviado a la purga 22, mientras que el uranio precipitado, en estado de uranato, es recogido en 24. - - - - -

20. El mineral, recogido después de separación del licor de preataque y de los lavados, es entonces transportado a un segundo reactor 24, alimentado con carbonato de sodio, por 26, y con aire u oxígeno a presión, por 28. - - - - -

Después del ataque, se realiza de nuevo una separación del mineral tratado en una instalación de separación, particularmente por filtración, en 27, del mineral tratado y del licor de ataque, que es entonces reciclado a la entrada del reactor de ataque, como se ha esquematizado en 29.

5. El mineral tratado sufre entonces tres lavados sucesivos, como se ha esquematizado en 30, 32 y 34 en la figura 2, siendo alimentados los lavadores o etapas de lavado correspondientes, con agua, por 36, 38 y 40, respectivamente.

10. Eventualmente, el tercer lavado es reciclado por 36 a la primera etapa de lavado. - - - - -

De acuerdo con la disposición preferida de la invención, los volúmenes de las soluciones introducidas particularmente en estos lavadores, y más particularmente los lavadores 30 y 32, están reguladas de forma tal que las aguas de lavado recogidas respectivamente en 42 y 44 formen, una vez reunidas, una solución diluida de carbonato, que es entonces reciclada, a la entrada de la instalación, para el preataque, como se ha esquematizado en 46. - - - - -

20. Como se ha representado esquemáticamente por los trazos discontinuos en 48, 50 y 52, respectivamente, se pueden prever unos conductos que permitan modificar la distribución de los líquidos, particularmente de los lavados reciclados, ya sea a nivel de los lavadores de la segunda etapa,

25. o de los lavadores de la primera etapa o a la entrada de la primera etapa. - - - - -

Una instalación de este tipo puede funcionar en continuo, estando constituida la parte esencial de la solución diluida de carbonato, necesaria para la realización de la primera etapa, por los lavados del mineral, después de

- 5. ataque de éste, en la segunda etapa del proceso según la in ven ción, y separación del licor de ataque. Se indican, a tí tulo de ejemplo, las composiciones medias y los caudales de las diferentes soluciones o suspensiones que pueden ser uti lizadas o constatadas en un sistema de este tipo, cuando el
- 10. procedimiento se aplica a un mineral que tiene un contenido medio de 0,25% de uranio y de 0,8% de azufre extraíble. Las condiciones operatorias (las concentraciones de las solucio nes en carbonato, temperaturas, presiones) son las que han sido indicadas más arriba. - - - - -

15. Determinación de los volúmenes de pulpa de mineral y de lí- quido:

Relación líquido/sólido en el preataque ... 1,05

Relación líquido/sólido para el ataque .... 1,00

Volumen de producción (licor de preataque). 1,05

- 20. Relación del volumen de líquido retenido en el mineral en la masa de éste, después de filtración de los licores o lavados ..... 0,35 m<sup>3</sup>/tonelada

Determinación de las concentraciones:

- 25. - Licor de producción (a la salida del reactor de preataque 6):

U ..... = 2,38 g/l

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ..... = 10 "

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ..... = 33,8 "

- Solución de preataque (a la entrada del reactor de preataque 6):

5.	U .....	=	1 g/l
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	=	30,2 "
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	=	12,6 "

- Solución de ataque (a la entrada del reactor de ataque 24):

10.	U .....	=	2,55 g/l
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	=	97 "
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	=	28,9 "

- Licor de ataque (a la salida del reactor de ataque 24):

15.	U .....	=	3 g/l
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	=	90,6 "
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	=	37,8 "

Las características de disolución son entonces sensiblemente las siguientes: - - - - -

- A nivel del preataque:

20.	70% de uranio
	75% de azufre

- A nivel del ataque:

30% de uranio
25% de azufre

El volumen y el contenido de la solución enviada a la purga 22 son los siguientes: - - - - -

1050 litros de solución por tonelada de mineral;  
contenido en uranio inferior a 20 mg por litro;

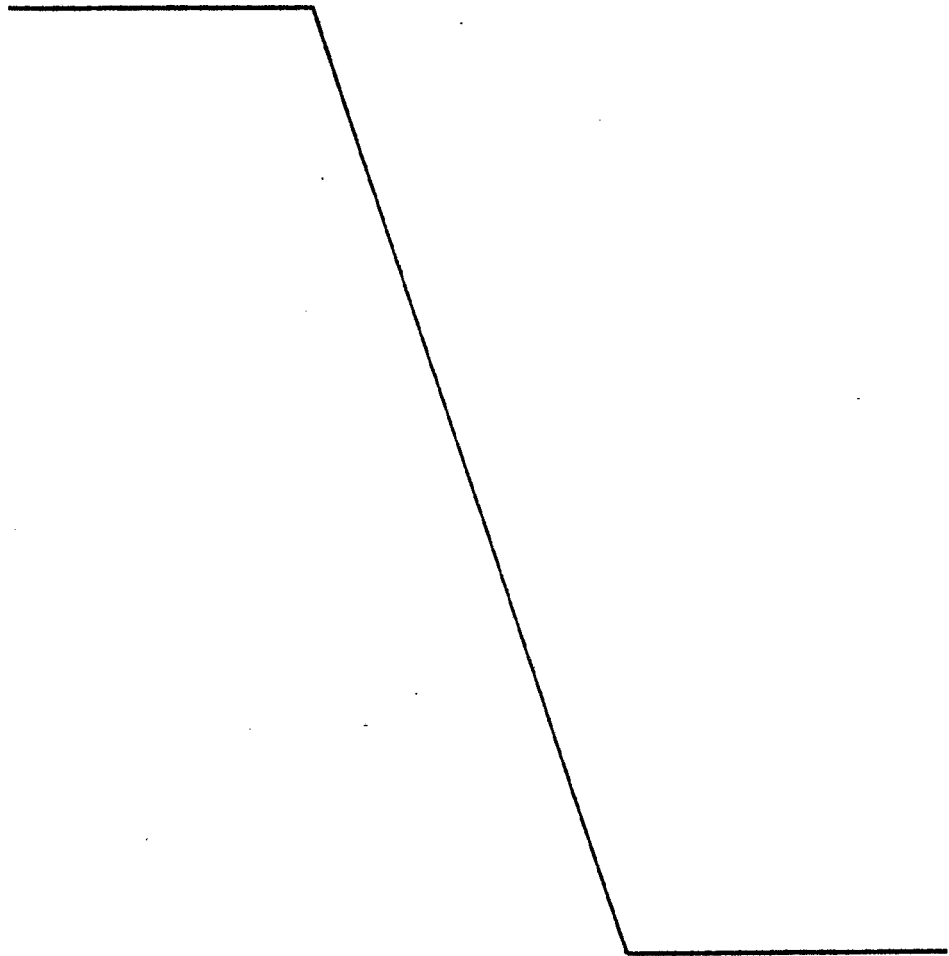
- 5.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ..... 10 g/l
- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ..... 35 g/l
- $\text{NaOH}$  ..... 5 g/l

Es preciso destacar la inversión de las proporciones de carbonato respecto a los sulfatos en las soluciones de preataque y de ataque, a la salida de los reactores de preataque 6 y de ataque 24, respectivamente. Los licores de preataque son muy ricos en sulfatos, mientras que los licores de ataque no tienen más que un contenido reducido de sulfatos con respecto a sus contenidos respectivos en carbonatos, de lo que se desprende la posibilidad de multiplicar los re ciclajes, por tanto de obtener un mejor agotamiento de las soluciones de carbonato de sodio, que se traducen por una extracción incrementada de uranio. - - - - -

Se constata por tanto que el procedimiento según la invención permite eliminar los sulfatos, sin pérdidas importantes de carbonato. El carácter limitado de las pérdidas de carbonato se ilustra por el contenido en esta sal de la solución de purga, que se reduce con respecto a la cantidad total de carbonato utilizada en el procedimiento. - - -

5. Desde luego, y como resulta además de lo que precede, la invención no se limita en modo alguno a aquéllos de sus modos de aplicación y de realización que han sido más especialmente previstos sino que abarca, por el contrario, todas las variantes. - - - - -

A los efectos consiguientes, se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las reivindicaciones que siguen: - - - - -



REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento de tratamiento de un mineral uranífero, con una o unas lejías alcalinas a base de carbonato de sodio, en presencia de un oxidante, particularmente gaseoso, tales como el aire o un gas que contiene oxígeno, tal como aire enriquecido en oxígeno, para producir la disolución del uranio al estado de sales solubles en esta o estas lejías, caracterizado porque el mineral tratado contiene azufre en estado de sulfuros y/o sulfatos y porque se realiza en dos etapas, siendo sometido el mineral, en una primera etapa, a la acción de una solución de preataque, diluida de carbonato de sodio, cuya concentración no excede sensiblemente, o muy poco, a la que es necesaria para la realización de la disolución de la mayor parte del azufre inicialmente contenido en el mineral y transformado al estado de sulfatos, en presencia del oxidante y después, en una segunda etapa, a la acción de una solución de ataque, más concentrada en carbonato de sodio, que permite la extracción y la solubilización en el medio de la mayor parte del uranio contenido aún en el mineral, no extraído en el medio de preataque de la primera etapa. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el mineral uranífero tratado contiene también materias orgánicas reductoras. - - - - -

25. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, ca-

5. racterizado porque el mineral tratado contiene por lo menos 0,5%, particularmente aproximadamente 0,6 a aproximadamente 1%, en peso de azufre y por lo menos 1%, particularmente de aproximadamente 1 a aproximadamente 5%, en peso de materias orgánicas. - - - - -

10. 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la concentración en carbonato de sodio de la solución de tratamiento, utilizada en el primer tiempo, está regulada de forma que permita la extracción en estado de sulfato, del orden de 70 a 80%, del azufre inicialmente contenido en el mineral tratado. - - -

15. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se realiza en continuo y porque la mayor parte, sino la totalidad de la solución que resulta de la reunión del medio líquido obtenido al término de la operación de preataque, después de separación del mineral tratado, y de los lavados de este mineral, es recuperada y tratada con el fin de separar el uranio que contiene, particularmente por precipitación con hidróxido de sodio. - - - - -

25. 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la concentración en carbonato de sodio y los volúmenes de las soluciones de preataque respectivamente, por una parte, y los volúmenes de solución acuosa utilizados para efectuar uno o varios lava-

dos del mineral obtenido al término de la operación de preataque, por otra parte, están regulados de forma tal, con respecto a las cantidades de mineral utilizadas que se obtiene, después de unión de los lavados y del medio líquido obtenido al término de la operación de preataque y después de separación del mineral tratado, una solución que tiene una concentración en carbonato de sodio comprendida entre aproximadamente 10 y aproximadamente 20 g por litro. - - -

5.

10.

15.

7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se regulan, en la solución de preataque, las proporciones relativas de carbonato ácido de sodio y de carbonato neutro de sodio, de forma que el pH de la solución de preataque se mantenga a un valor comprendido entre aproximadamente 9,5 y aproximadamente 10. - - - - -

20.

8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la concentración en carbonato de sodio de la solución de preataque está comprendida entre aproximadamente 20 y aproximadamente 40 g por litro de carbonato de sodio, y porque la concentración de la solución de ataque está comprendida entre aproximadamente 70 y aproximadamente 110 g por litro de carbonato de sodio. -

25.

9.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque los pH de las soluciones de preataque están regulados por introducción en estas soluciones de un hi

dróxido de un metal distinto que el sodio, preferentemente un metal alcalinotérreo, el cual permite además la transformación por lo menos parcial de los ácidos reductores de las materias orgánicas en sales sensiblemente insolubles en

5. unas soluciones acuosas a estos pH. - - - - -

10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el hidróxido utilizado está constituido por hidróxido de calcio. - - - - -

10. 11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque una por lo menos de dichas operaciones de preataque y de ataque se realizan en presencia, en el medio, de una cantidad de carbonato de hierro, de hidróxido de hierro, o de una sal capaz de liberar un hidróxido de hierro en el medio, en una cantidad suficiente para permitir un incremento de la cantidad de uranio extraída y disuelta en el medio de extracción con respecto a la que se extrae en su ausencia. - - - - -

15.

20. 12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5, 6, 7, 8, 9, 10 y 11, caracterizado porque: -  
- por una parte, el medio de ataque obtenido al término de la operación de ataque, en la segunda etapa, es esencialmente reciclado en continuo para el ataque de nuevas cargas de mineral y, - - - - -

- por otra parte, la solución de preataque, utilizada en continuo en la primera etapa, está constituida por la solución reciclada en continuo y obtenida por la reunión de los lavados del mineral, después de tratamiento de éste por la solución de ataque, en el curso de la mencionada segunda etapa, estando regulados los volúmenes de solución acuosa utilizada en el curso de estas últimas operaciones de lavado, con respecto a la masa de mineral tratado, de forma tal que la solución que resulta de su reunión tenga la concentración en carbonato de sodio correspondiente deseado para la solución de preataque. - - - - -

5.  
  
  
  
  
  
  
  
  
  
  
  
10.

13.- "PROCEDIMIENTO DE TRATAMIENTO DE UN MINERAL URANIFERO". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de treinta y tres hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras, y de dos figuras que la ilustran.

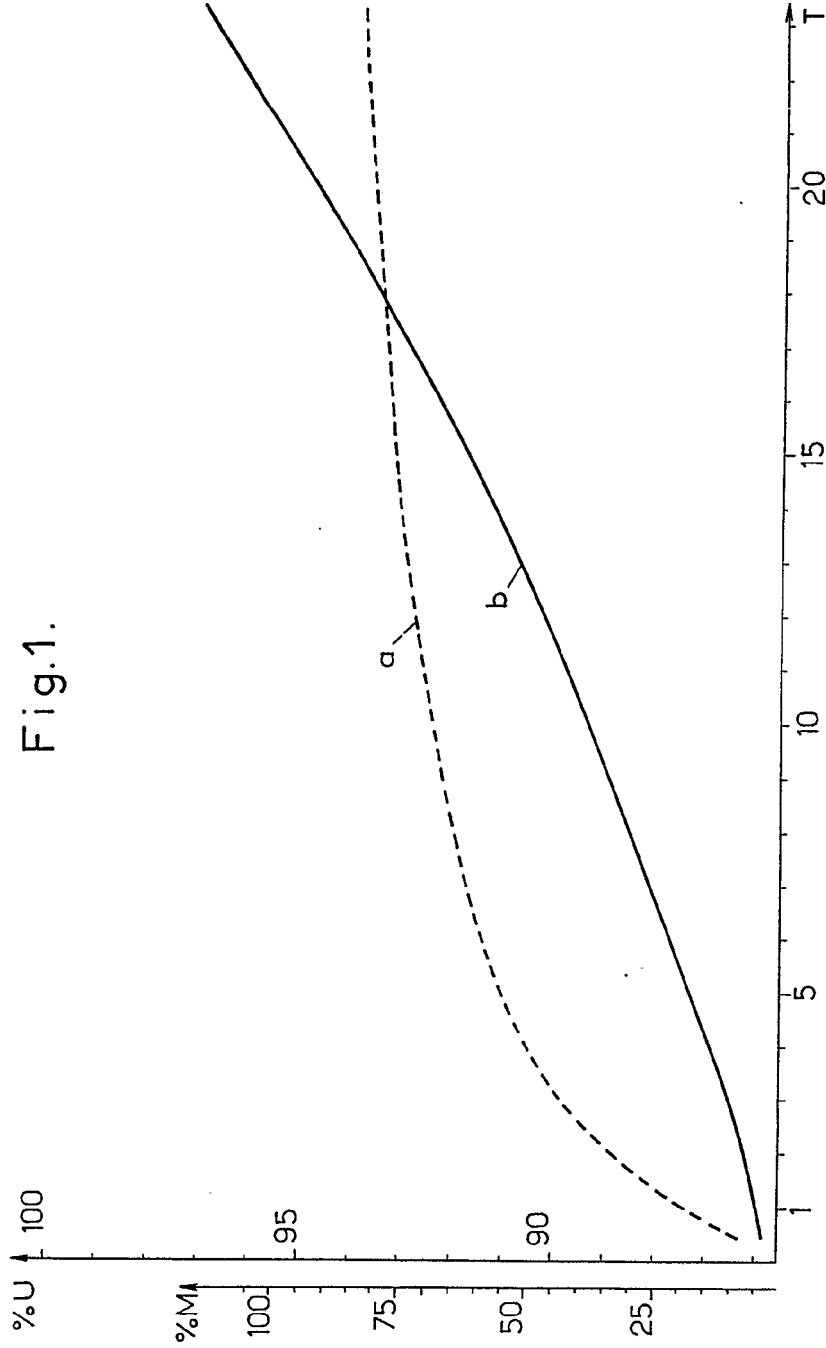
15.

MADRID - 8 FEB. 1978

P. A. M. GURELL SUÑOL

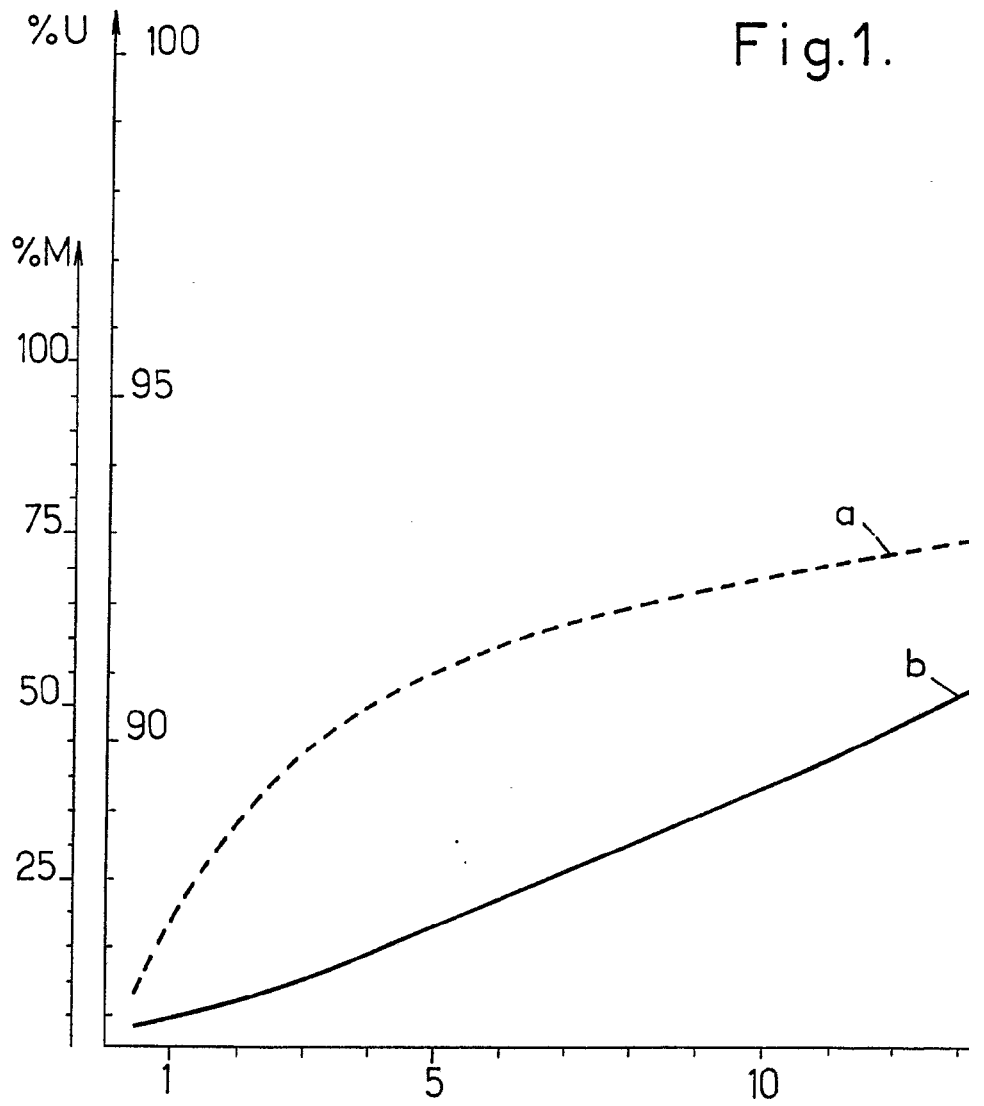


maf.

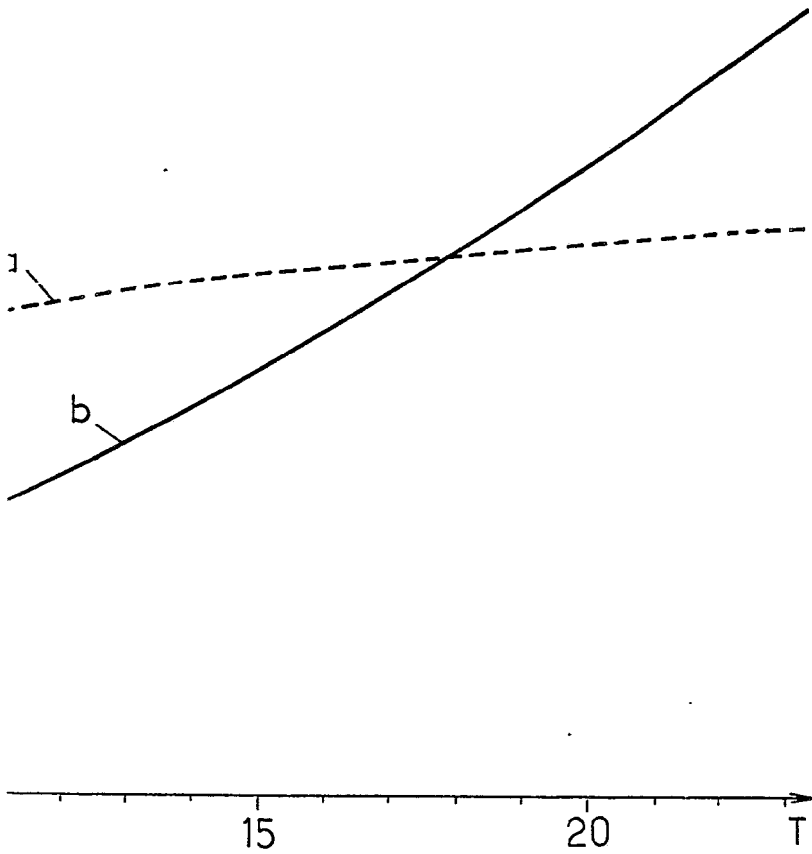


REVISÉ - 8 FÉV 1977  
M. GIBEL SURVY

*Genty*



1.

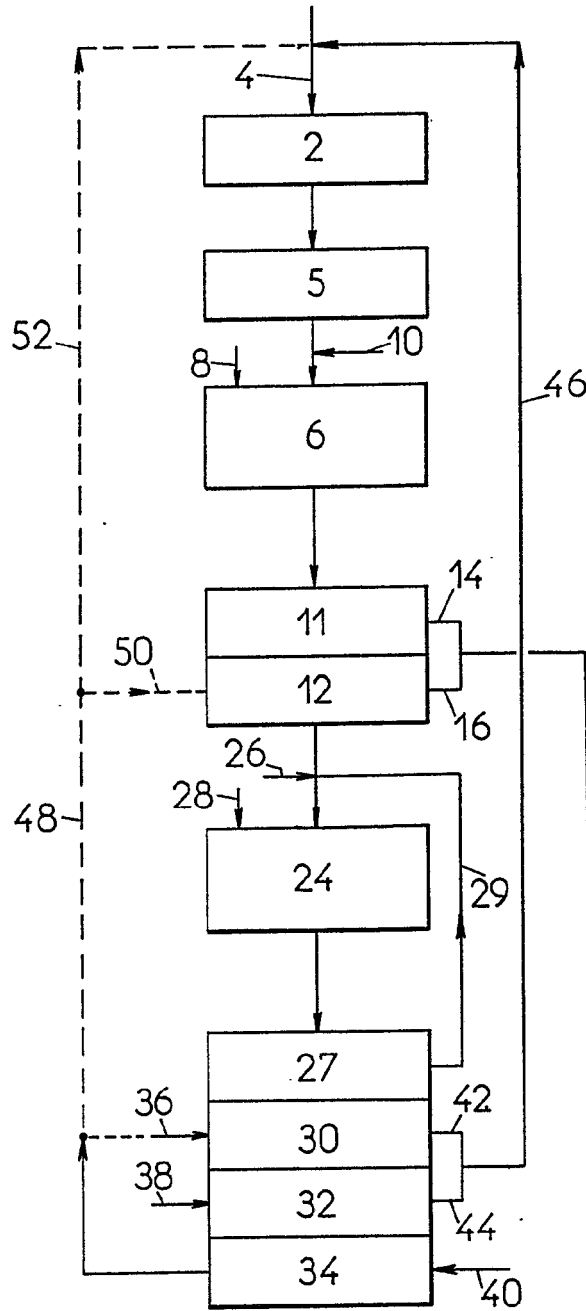


MADRID - 8 FEB 1976

RA: EL CURELL SUÑOI

*Ortíz*

Fig.2.



MADRID - 8 FEB. 1978

P. A. M. CURELL SUÑER

*Curell*