



ESPAÑA

ES	11 21	NUMERO <b>469421</b>	10 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION 2-MAYO-1978	

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

**PATENTE DE INVENCION**

**A1 469.421 790216 C22B 60/02**

80 PRIORIDADES: 81 NUMERO 18510/1977	82 FECHA 3-5-1977	83 PAIS GRAN BRETAÑA
--	----------------------	-------------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	81 CLASIFICACION INTERNACIONAL C22B	82 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION  
" UN PROCEDIMIENTO PARA LA EXTRACCION DE URANIO DE SU MINERAL "

71 SOLICITANTE (S)  
INTEROX CHEMICALS LIMITED

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
Hanover House, Hanover Square - London W1R OBE - Gran Bretaña

72 INVENTOR (ES)  
James William Covington y Robert George Whittemore.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE  
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU

CM.-

**POOR  
QUALITY**

1 En un procedimiento de acuerdo con esta invención, se  
extrae el uranio en solución a partir de su mineral por li-  
xivación con una solución acuosa que contiene ácido peroxo-  
5 monosulfúrico, oxidando el peroxoácido al uranio hasta su es-  
tado hexavalente. Preferiblemente, la lixiviación se reali-  
za a una temperatura comprendida entre 50 y 100°C. El líqui-  
do lixiviador puede contener inicialmente cantidades adicio-  
nales de ácido sulfúrico o simplemente el presente debido al  
10 método de preparación del ácido peroxomonosulfúrico. En un  
método preferido de operación, el peroxoácido se introduce  
progresivamente en el líquido lixiviador en el transcurso de  
la lixiviación, para mantener un potencial electroquímico  
comprendido entre 450 y 650 mV.

15 Utilizando este procedimiento, el uranio se extrae lí-  
piamente a la solución.

#### COMPENDIO DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a la extracción de metales  
de sus minerales y más especialmente a la extracción de ura-  
nio en condiciones ácidas oxidantes.

20 El uranio es un material muy valioso que actualmente  
se extrae de los minerales que lo contienen en condiciones  
ácidas, o, cuando se consumirían cantidades excesivas de  
ácido en reacciones secundarias indeseables, empleando una  
solución de un carbonato metálico alcalino. Normalmente, en  
25 la lixiviación ácida de los minerales de uranio, se emplea  
ácido sulfúrico. Cuando se utilizan condiciones de lixivia-  
ción apropiadas, el ácido sulfúrico acuoso es capaz de ex-  
traer a la solución una proporción sustancial de uranio he-  
xavalente pero en general no es capaz de extraer el uranio  
30 que se encuentra en un estado de oxidación más bajo, por

1 ejemplo uranio trivalente o tetravalente. Por consiguiente,  
a la vista de la conveniencia de extraer la mayor proporción  
posible del uranio, se han propuesto métodos para oxidar el  
5 uranio al estado hexavalente antes de su disolución. Es fac-  
tible la oxidación con aire pero a la presión atmosférica  
es relativamente lenta, teniendo en cuenta la baja solubili-  
dad del oxígeno en el ácido sulfúrico acuoso. Puede emplear-  
se dióxido de manganeso en presencia de hierro, pero se tra-  
10 ta de otro compuesto metálico que debe ser separado en una  
fase posterior. También puede utilizarse clorato sódico, de  
nuevo en presencia de hierro, pero puede dar lugar a la acu-  
mulación de cloruros en la solución.

De acuerdo con esta invención, se proporciona un pro-  
cedimiento para la extracción de uranio de sus minerales,  
15 que comprende la etapa de lixiviar el mineral molido con  
una solución acuosa ácida que contiene ácido peroxomonosul-  
fúrico. En esta memoria, nos referiremos al ácido peroxomo-  
nosulfúrico con la abreviatura PMS.

Utilizando el procedimiento de esta invención, la ex-  
20 tracción oxidativa del uranio de sus minerales puede produ-  
cirse limpiamente, es decir, sin la introducción de otros  
materiales que en el mejor de los casos complicarían el pro-  
ceso de extracción y que, en circunstancias menos favora-  
bles, desequilibrarían los balances de masas o requerirían  
25 fases adicionales de purificación.

Aunque no restringido al tratamiento de estos minera-  
les, el procedimiento de esta invención es muy adecuado al  
tratamiento de minerales que anteriormente se consideraban  
adecuados para el tratamiento con una solución de ácido sul-  
30 fúrico conteniendo dióxido de manganeso o su equivalente mi-

1 neral pirolusita o empleando aire u oxígeno bajo presión co-  
mo oxidante. En términos de composición del mineral, el pro-  
cedimiento es muy adecuado para el tratamiento de minerales  
que contienen sulfuros, encontrándose generalmente el sulfu-  
5 ro en combinación con algún otro metal distinto del uranio,  
por ejemplo hierro, cobre, níquel, cinc o dos o más de estos  
metales. Empleando el PMS, puede suprimirse considerablemen-  
te el desprendimiento del venenoso gas sulfuro de hidrógeno,  
siendo oxidado el sulfuro hasta la forma de aniones oxigena-  
10 dos o a la forma de azufre elemental insoluble. Por lo tan-  
to, se deduce de lo que antecede que el procedimiento de es-  
ta invención es adecuado para el tratamiento de una amplia  
gama de minerales de uranio, que oscila entre aquellos don-  
de el uranio se encuentra en cantidades muy pequeñas, por  
15 ejemplo inferiores al 0,5 % como en los minerales auríferos  
o en los minerales auríferos agotados donde puede haber pre-  
sente solamente 100 ppm de uranio (medido como  $U_3O_8$ ), hasta  
minerales de vena rica que contienen más del 20 % de uranio.  
El mineral normalmente se muele antes de ponerlo en contacto  
20 con el líquido lixivador, habitualmente a -25 mallas y fre-  
cuentemente hasta -60 mallas, con una gran proporción por  
debajo de 200 mallas.

25 Generalmente, el procedimiento que emplea PMS se rea-  
liza a la presión atmosférica ya que el PMS constituye un  
medio de introducir una concentración relativamente alta de  
oxígeno disponible en la solución, sin necesidad de altas  
presiones para compensar la escasa solubilidad del oxígeno.  
Sin embargo, si se desea, pueden emplearse presiones eleva-  
das. Opcionalmente, puede emplearse PMS en combinación con  
30 aire u oxígeno, por ejemplo en un aparato que utiliza gas

1 para agitar el mineral. En este aparato, pueden generarse presiones en exceso relativamente bajas, del orden de hasta 5 atmósferas.

5 La lixiviación con una solución de PMS puede realizarse a cualquier temperatura comprendida entre la ambiente y el punto de ebullición de la solución a la presión reinante. En términos generales, la temperatura se selecciona en la práctica en combinación con el periodo de extracción y con otras variables, con objeto de obtener el metal deseado con el máximo rendimiento. Normalmente, a medida que aumenta la temperatura, disminuye el periodo de extracción requerido para conseguir una extracción máxima. La temperatura seleccionada puede variar de un mineral a otro o incluso, como consecuencia de variaciones locales, dentro del mineral de una misma mina. La temperatura frecuentemente está comprendida entre 50 y 100°C.

15 La lixiviación se prosigue normalmente hasta que el valor añadido del metal extra extraído, teniendo en cuenta cualquier coste adicional de purificación, deja de ser superior al coste de extracción de ese metal extra. Por consiguiente, el periodo de lixiviación varía con la temperatura de extracción y con el mineral particular. Así, el periodo de lixiviación puede variar desde varios días, a la temperatura ambiente (es decir, alrededor de 20-25°C) hasta solamente algunas horas a temperaturas elevadas del orden de 50 a 100°C.

25 Un aspecto importante del procedimiento de esta invención es la acidez de la solución lixivadora. Es preferible que haya ácido suficiente para obtener un pH final inferior a 2 y ventajosamente inferior a 1. La acidez puede obtenerse

30

1 empleando concentraciones apropiadas de ácido sulfúrico y PMS, teniendo en cuenta la cantidad de ácido sulfúrico que se genera cuando se descompone el PMS.

5 Se sabe que las soluciones de PMS contienen, además de este producto, también ácido sulfúrico y hemos hallado que el PMS es capaz de oxidar al azufre bajo las condiciones de reacción hasta el estado de sulfato, generando así ácido sulfúrico in situ. Por consiguiente, si se desea, el procedimiento puede llevarse a cabo empleando solamente el ácido  
10 incluido y producido en la solución de PMS o solamente una pequeña cantidad de ácido sulfúrico añadido.

15 Existen varios métodos de adición del PMS. En uno de los métodos, puede mezclarse prácticamente la cantidad total con el mineral, al mismo tiempo o después de la adición de cualquier cantidad adicional de ácido sulfúrico. En un segundo método, el PMS puede agregarse a intervalos previamente  
20 determinados o a una velocidad previamente determinada durante todo el periodo de lixiviación. En cada uno de estos métodos, la cantidad total de PMS es predeterminada, por ejemplo, realizando un ensayo preliminar sobre una muestra de mineral. En un tercer método, se introduce inicialmente PMS suficiente para obtener una mezcla de solución lixivadora/mineral con un potencial electroquímico predeterminado  
25 (fem), preferiblemente comprendido entre +450 y +800 mV con respecto a un electrodo patrón de calomelanos, y después se agrega PMS continuamente o poco a poco, preferiblemente para mantener la fem aproximadamente constante, pero es aceptable cierta variación de la fem. Aunque es posible controlar manualmente, es conveniente emplear la salida de una  
30 pareja de electrodos patrón, como platino-plata/cloruro de

1 plata, para regular la introducción de PMS, adecuadamente es-  
tableciendo dos límites sobre la fem deseada y disponiendo  
que cuando se alcanza el límite inferior, se desencadena la  
introducción de PMS, prosiguiendo la introducción hasta que  
5 se alcanza el límite superior. La iniciación y la interrup-  
ción del flujo de PMS en estos límites puede ser brusca o,  
si se desea, empleando una bomba dosificadora que bombea una  
solución de PMS a un caudal en relación inversa con la fem,  
puede conseguirse un control más suave. En un método alterna-  
10 tivo, el PMS se agrega solamente durante la última parte del  
periodo de lixiviación, empleándose en la primera parte un  
baño lixivador de ácido sulfúrico no oxidante normal.

En general, la cantidad de PMS a añadir depende no so-  
lamente de la cantidad de compuestos oxidables de uranio en  
15 el mineral sino también de la cantidad de otros materiales  
oxidables presentes. Después de tener en cuenta estos otros  
materiales oxidables, la cantidad de PMS es preferiblemente  
por lo menos un mol por mol de compuesto de uranio oxidable.  
Puede utilizarse una cantidad menor de PMS pero ello puede  
20 dar lugar a una peor extracción del uranio a la solución. El  
principal inconveniente de utilizar cantidades excesivas de  
PMS es el coste adicional. Por consiguiente, a la vista de la  
estabilidad del PMS en condiciones acuosas ácidas, incluso en  
presencia de altas concentraciones de metales de transición,  
25 la cantidad de PMS utilizada frecuentemente no es superior  
al doble de la cantidad requerida teóricamente para oxidar a  
todos los materiales oxidables. Sin embargo, pueden emplearse  
mayores cantidades de PMS sin perjuicio del grado ni de la  
velocidad de disolución del uranio.

30 El PMS se produce normalmente en forma de solución

1 acuosa que contiene también ácido sulfúrico. Aunque en teo-  
ría cualquier concentración de PMS ejerce algún efecto, en  
la práctica se selecciona la concentración de PMS en combi-  
nación con cualquier otra cantidad de ácido sulfúrico utili-  
5 zada, para producir y mantener la solución a un pH apropia-  
do, como se ha descrito anteriormente. Es especialmente ade-  
cuado un pH final comprendido entre 0 y 0,5. Evidentemente,  
cuando la proporción de uranio y de impurezas oxidables en  
el mineral es muy baja, la cantidad total de PMS introduci-  
10 da es relativamente pequeña, de manera que la concentración  
antes de la introducción en la solución lixivadora carece  
relativamente de importancia. Sin embargo, cuando se requie-  
ren cantidades relativamente grandes de PMS, el pH de la so-  
lución de PMS debe ser preferiblemente ajustado al de la so-  
lución de lixiviación, para evitar la dilución de la solu-  
15 ción lixivadora que podría dar lugar a una reprecipitación  
del uranio contenido. Es conveniente que la solución de PMS  
contenga por lo menos un 5 % en peso y especialmente de 5 a  
75 % en peso de PMS.

20 La solución de PMS para uso en esta invención puede  
prepararse adecuadamente por reacción entre peróxido de hi-  
drógeno y ácido sulfúrico. Las condiciones adecuadas están  
descritas en las memorias de las patentes británicas 738.407  
y 844.096. En términos amplios, es especialmente conveniente  
25 emplear una solución concentrada de peróxido de hidrógeno,  
por ejemplo del 60 al 85 % en peso de peróxido de hidrógeno,  
junto con ácido sulfúrico fumante, ya que esta combinación  
permite que la conversión del sulfato en ácido peroximonosul-  
fúrico se produzca en un grado mayor que cuando se emplean  
30 soluciones más diluídas. Siempre que se adopten las precau-

1 ciones habituales en las reacciones exotérmicas, como refri-  
geración, el PMS puede generarse con seguridad y gran rendi-  
miento por el método señalado. Alternativamente, si se desea,  
5 el PMS puede obtenerse por hidrólisis de un peroxidisulfato,  
especialmente ácido peroxidisulfúrico, producido por ejem-  
plo por electrolisis, o sus sales de sodio, potasio o amo-  
nio, hidrólisis hasta PMS en lugar de continuar hasta el pe-  
róxido de hidrógeno, que ocurre con la máxima rapidez a tem-  
peraturas comprendidas entre 50 y 70°C. Debido a que las so-  
luciones de PMS tienen tendencia a perder su oxígeno dispo-  
nible durante el almacenamiento, incluso a la temperatura  
10 ambiente, es preferible emplear PMS recién preparado, por  
ejemplo preparado y utilizado el mismo día. Es conveniente  
controlar la generación de PMS por la velocidad a la cual es  
consumido, por ejemplo empleando la salida del detector de  
15 fem para controlar la velocidad a la cual el peróxido de hi-  
drógeno y el ácido sulfúrico se introducen en la cámara de  
reacción así como controlar (o en lugar de controlar) la ve-  
locidad a la cual el PMS se introduce en el líquido lixi-  
viador.  
20

Las soluciones conteniendo uranio producidas por lixi-  
viación con soluciones de PMS pueden tratarse después en la  
forma habitual para separar el uranio de cualquier otro com-  
ponente de las soluciones.

25 Después de separar los metales deseados de la solución,  
por lo menos una parte de la solución de ácido sulfúrico, si  
se desea después de purificarla, puede ser reciclada como lí-  
quido lixivador para mineral nuevo. Asimismo, preferiblemen-  
te después de concentrar cuando sea necesario por lo menos  
30 hasta 200 g/l de ácido sulfúrico, puede hacerse reaccionar

1 por lo menos una parte de la solución con peróxido de hidrógeno para formar PMS nuevo.

La extracción puede realizarse por lixiviación por la acción del calor o preferiblemente lixiviación con agitación. Pueden utilizarse procesos discontinuos pero se prefieren los procesos continuos para la lixiviación con agitación.

10 Habiendo descrito la invención en general, describiremos con más detalle a título de ejemplo dos realizaciones de la misma.

15 En el Ejemplo 1, el mineral lixiviado era un mineral aurífero uraniferoso pirítico, molido hasta -200 mallas, conteniendo 270 ppm de uranio (calculado como  $U_3O_8$ ), 1,89 % de sulfuro (calculado como S) y 1,8 % de hierro (calculado como Fe), siendo los porcentajes en peso/peso, que era adecuado para tratamiento en un proceso de lixiviación ácida invertido empleando dióxido de manganeso como oxidante. El uranio estaba presente principalmente en forma de dióxido de uranio, es decir, uranio tetravalente. El PMS se obtuvo por  
20 reacción de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 70 % en peso/volumen con ácido sulfúrico al 98 % en peso/volumen, agitando continuamente y enfriando detrás de una pantalla de seguridad y después diluyendo hasta una concentración del 10 % en peso/volumen de PMS por adición de agua des-  
25 tilada. El aparato empleado en el ejemplo está constituido por una vasija de reacción de 250 ml provista con una tapa de cinco bocas, un elemento de calefacción, un termostato con una precisión de  $\pm 2^\circ C$ , un termómetro, un agitador de paletas que opera a  $450 \pm 100$  rpm y un refrigerante enfriado por agua. Además, el aparato incluía un tubo de vidrio de  
30

1 diámetro fino, configurado y colocado de manera que la solu-  
ción de PMS es introducida inmediatamente debajo del agita-  
dor, una bomba peristáltica para bombear la solución y un  
5 electrodo patrón de platino/calomelanos para medir el poten-  
cial.

En la vasija de reacción se introdujo una suspensión  
al 10 % en peso/volumen (15 g/150 ml) del mineral en una so-  
lución de ácido sulfúrico (100 g/l), agitando continuamente  
y calentando hasta 90°C. La solución de PMS se introdujo en  
10 la suspensión durante el periodo de reacción de 6 horas, de  
manera que se mantuvo un potencial de unos +520 mV respecto  
al electrodo de calomelanos. Al final de cada periodo de li-  
xivación, se había introducido el 122 % de la cantidad teó-  
rica para oxidar a todo el uranio al estado hexavalente y  
15 a toda la pirita a sulfato férrico y ácido sulfúrico. La sus-  
pensión se dejó enfriar, hallándose que el pH del líquido  
lixiviador era 0,1 y el contenido en hierro 0,9 g/l. Se ha-  
bía extraído a la solución el 97 % del uranio.

En el Ejemplo 2 se repitió el procedimiento del Ejem-  
plo 1 a 50°C, pero sustituyendo la solución de ácido sulfú-  
rico por una cantidad igual de agua, agregándose el 142 %  
de la cantidad teórica de PMS en el transcurso del periodo  
de reacción de 6 horas y extrayéndose a la solución el 90 %  
del uranio.

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

#### REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la extracción de uranio de  
su mineral, que comprende la operación de lixiviar el mine-  
30 ral molido con una solución acuosa ácida que contiene ácido

1 peroxomonosulfúrico.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque se realiza a una temperatura comprendida entre 50 y 100°C.

5 3. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la solución lixivadora presenta un pH final inferior a 2.

4. Un procedimiento según la Reivindicación 3, caracterizado porque el pH final de la solución lixivadora está comprendido entre 0 y 0,5.

10 5. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque la acidez de la solución lixivadora es producida exclusivamente por adición de la solución de ácido peroxomonosulfúrico.

15 6. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque la solución de ácido peroxomonosulfúrico se agrega continuamente o por incrementos durante todo el periodo de lixiviación.

20 7. Un procedimiento según la Reivindicación 6, caracterizado porque la solución de ácido peroxomonosulfúrico se introduce de tal manera que el potencial electroquímico se mantiene entre +450 y +800 mV respecto a un electrodo patrón de calomelanos.

25 8. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque la cantidad total de ácido peroximonosulfúrico agregada no es superior al doble de la cantidad teórica requerida para oxidar a todos los materiales oxidables del mineral.

30

1

9. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA EXTRACCION DE URANIO DE SU MINERAL".

5

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria Descriptiva que consta de trece páginas mecanografiadas.

Madrid, 3 de Mayo de 1978

10

BERNARDO UNGRIA  
p.p.



15

20

25

30