

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

19 ES	11 21	NUMERO 472845	10 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION 25 AGO. 1978	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
77-25 899	25 de agosto de 1977	Francia.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C22B / C01B	
54 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DEL URANIO CONTENIDO EN SOLUCIONES FOSFATADAS.		
71 SOLICITANTE (ES)		
MINEMET RECHERCHE,		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
1, Avenue Albert Einstein pb. 106 zi TRAPPE, Francia.		
72 INVENTOR (ES)		
Jean-Michel DEMARTHE, Paolo FOSSI, Dominique GUERY.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO Y POMBO.		

La presente invención se refiere a un procedimiento para la recuperación del uranio contenido en soluciones fosfatadas. Más particularmente se refiere a un procedimiento de elución del uranio presente en una fase orgánica bajo la forma de una sal de diéster pirofosfórico.

Se sabe que los fosfatos naturales están, en lo esencial, compuestos de fosfatos tricalcicos que no pueden en absoluto asimilarse por las plantas, de modo que no podrían utilizarse como abonos. Por esta razón lo esencial de la actividad de la industria de los fosfatos consiste en transformar los fosfatos tricalcicos naturales en fosfatos asimilables por las plantas, y, más particularmente, en superfosfatos que constituyen abonos ampliamente empleados.

La primera etapa de esta transformación es una lixiviación ácida, en general sulfúrica, que convierte el fosfato tricalcico en ácido fosfórico y en fosfato de calcio soluble.

Esta lixiviación libera además los diversos metales, tales como uranio, torio, vanadio y los metales de tierras raras, que se encuentran atrapados en los yacimientos de fosfatos al transcurso de los años.

La concentración de estos metales en los minerales fosfatados es muy pequeña. Así pues, para el uranio, generalmente está comprendida entre 0,005 y 0,02%. Aunque estas proporciones sean bajas, y en virtud del valor de mercado elevado del uranio y de su caracter estratégico, se ha intentado desde hace un cuarto de siglo recuperar el uranio contenido en las soluciones de lixiviación ácida de los minerales fosfatados.

Entre los diversos procedimientos de recuperación que se han considerado, uno solo ha sido objeto de una explotación industrial importante. Consiste en someter la solución de lixiviación a una extracción líquido-líquido por medio de una fase orgánica que contiene un diéster del ácido pirofosfórico.

Esta técnica, que se describe en particular en la patente USA No. 2.866.680, permite agotar rápida y completamente el uranio presente, incluso a pequeñas proporciones, en diversos tipos de soluciones.

Sin embargo, si esta utilización de pirofosfatos presenta grandes ventajas, trae consigo numerosos inconvenientes. Así pues, los pirofosfatos se hidrolizan muy rápidamente, lo que obliga a renovar a menudo la fase orgánica de extracción líquido-líquido y empeña gravemente los costos de explotación de este procedimiento. Además el complejo uranio-pirofosfato es tan estable que es preciso un reactivo muy potente para reextraer el uranio.

Tan es así que hasta ahora los ensayos de elución en medio alcalino no han permitido la regeneración del éster pirofosfórico y generalmente han conducido a precipitados de un pirofosfato orgánico de uranio que era preciso sinterizar para eliminar así toda traza orgánica. Además, la fase orgánica cargada en uranio, cuando procede de una puesta en contacto con una fase rica en fos

fato, contiene por su parte fosfatos cuya presencia perjudica la reextracción.

Hasta ahora, solo el empleo del ácido fluorhídrico ha dado resultados apreciables para esta reextracción. Sin embargo, la utilización de este ácido, acelera por una parte considerablemente la hidrólisis de los pirofosfatos, con todos los inconvenientes que ello trae consigo y que han sido evocados más arriba, y, por otra parte, impone recurrir a materiales muy costosos en virtud del carácter tóxico y corrosivo del ácido fluorhídrico. Finalmente, el empleo de este último no permite obtener directamente el óxido de uranio que es perfectamente conocido de los especialistas con el término anglosajón de "yellow-cake".

Un inconveniente suplementario del procedimiento conocido que acaba de describirse radica en que los diésteres del ácido pirofosforico no son muy selectivos, de modo que extraen además del uranio, una parte importante de otros metales atrapados en los fosfatos. Durante la reextracción, estos metales son precipitados indistintamente por el ácido fluorhídrico y hacen muy impuro el fluoruro de uranio que se obtiene.

Por esta razón una de las finalidades de la presente invención es proporcionar un nuevo procedimiento de recuperación del uranio por extracción líquido-líquido.

agente de precipitación del uranio;

d) acidificación del producto resultante de la etapa c) anterior;

5 e) agitación y después separación de la fase orgánica de la fase acuosa;

f) reciclado de la fase orgánica con la etapa a) de puesta en contacto; siendo efectuada además una operación de separación sólido-líquido, por ejemplo por filtración, entre las etapas c) de adición de un agente de precipitación del uranio y f) de reciclado.

10

En una forma ventajosa de realización, esta separación sólido-líquido sigue inmediatamente a la etapa c) de adición de un agente de precipitación del uranio. En este caso, la acidificación d) se refiere únicamente a la fracción líquida que resulta de la separación. En otras palabras, si esta separación sólido-líquido es una filtración, es únicamente el filtrado el que se acidifica.

15

Sin embargo, resulta de lo que antecede que igualmente es posible acidificar globalmente el precipitado y la fracción líquida resultante de la etapa c) de adición de un agente de precipitación del uranio, interviniendo únicamente la separación sólido-líquido a continuación.

20

Preferentemente, la etapa a) de puesta

25

en contacto es precedida de una reducción que asegura la presencia al estado IV de la totalidad del uranio. Esta reducción es ventajosamente empleada con ayuda de hierro metálico.

5

10

15

20

25

Las cadenas alcoholicas del diéster del ácido pirofosforico especificado más arriba, que igualmente es un diácido, y que a menudo será denominado con el término "pirofosfato" por razones de simplificación, pueden ser lineales o ramificadas. Igualmente pueden comprender otras funciones diferentes de la función alcohol y, en particular, pueden presentar una o varias funciones eter. Como cadenas susceptibles de ser esterificadas para dar pirofosfatos de dialquilo que presentan una o varias funciones eter, se puede citar los alcoholes obtenidos por condensación de un alcohol pesado tal como se definió a continuación, con un óxido de alceno, tal como óxido de etileno o de propileno, o con los diversos polióxidos de alceno tales como los polioxidos de etileno o de propileno de elevado peso molecular, es decir cuyo peso molecular está comprendido entre 1.000 y 10.000 aproximadamente. Por la expresión "alcohol pesado" utilizada más arriba, se entiende un alcohol que presenta cadenas alcoholicas que comprenden de 4 a 20 átomos de carbono y, preferentemente, de 6 a 12 átomos de carbono.

Como diéster del ácido pirofosforico,

se puede utilizar en particular el pirofosfato de dicaproilo, o el pirofosfato de dioctilo que, a continuación, será designado a veces con el término anglosajón: "OPPA" (octyl pyrophosphoric acid).

5

En lo que se refiere a la condensación de los alcoholes definidos más arriba con el anhídrido fosforico P_2O_5 , condensación que conduce a los pirofosfatos utilizados en el procedimiento según la presente invención, puede realizarse según el método descrito en la patente USA No. 2.947.774.

10

De otro lado, las investigaciones que han conducido a la presente invención han puesto de manifiesto que se podía aumentar la resistencia a la hidrólisis de los pirofosfatos añadiendo a la fase orgánica compuestos liposolubles que presentan dobletes electrónicos susceptibles de dar enlaces hidrógeno con los diésteres del ácido pirofosforico. Entre estos compuestos, que se denominaran a continuación "agentes estabilizantes" se pueden citar los fosfatos de trialquilo como, por ejemplo, el fosfato de tributilo, que a veces será designado por medio de su término anglosajón "TBP" (tributyl phosphate), los óxidos de trialquilfosfina como, por ejemplo, el óxido de trioc-tilfosfina, y los alcoholes pesados en el sentido definido más arriba.

15

20

25

Como agente estabilizante, se utilizará

	<u>Umbral usual</u>	<u>Umbral preferido</u>
SO ₄ --	de 0 a 40 g/l	de 5 a 30 g/l
F ⁻	de 0 a 40 g/l	de 0 a 20 g/l
5 Actinidos y metales de las tierras raras	de 0 al límite de solubilidad	de 0 a 100 mg/l
pH	2	1

10 La proporción en vanadio no tiene influencia en el procedimiento y se puede indicar que, aunque perjudicial, la presencia en grandes cantidades de metales de las tierras raras y de actinidos no es un obstáculo para la utilización de la invención.

15 La relación entre el volumen de la fase orgánica y el de la fase acuosa que, a continuación será designado más simplemente con el término "O/A", está ventajosamente comprendida entre 1/100 y 1 en la etapa a) de extracción por puesta en contacto con una fase orgánica que contiene un diéster del ácido pirofosfórico, y entre 1 y 100 en la etapa d) de reextracción por puesta en contacto de la fase orgánica con una solución alcalina.

20 Después de la reextracción del uranio, la solución alcalina debe presentar un pH comprendido entre 7 y 11 y, preferentemente, entre 8 y 10. Esta solución puede componerse de hidróxido alcalino, de carbonato alcalino, 25 así como de amoníaco, de carbonato de amonio, de fosfato

de amonio y/o de fosfato de metal alcalino. Preferentemen
te se utilizara una solución amoniaca.

5 Sin que esta información tenga un caract
ter limitativo, se puede precisar que, durante la etapa d)
de reextracción del uranio, una parte al menos del pirofos
fato pasa a la fase acuosa y parece que la mayor parte del
uranio reextraído esté bajo la forma de un complejo pirofos
fato.

10 El agente de precipitación del uranio de
la etapa c) puede ser un sulfuro o un fosfato, pero esta
elección conduce a la obtención de sulfuros o de fósforos
de uranio. Por esta razón se utiliza preferentemente un
agente de oxidación, lo que permite precipitar directamente
el uranio en forma oxidada.

15 Como agente de oxidación, se puede uti
lizar el cloro, hipocloritos, cloratos y, de un modo más
general, todos los agentes de oxidación cuyo potencial nor
mal aparente sea superior a 300 milivoltios. Conviene seña
lar sin embargo que es preferible utilizar agua oxigenada,
20 persulfatos, así como todos los cuerpos que engendren agua
oxigenada en contacto con el agua como, por ejemplo, la
oxilita.

Las etapas d) y c) especificadas más
arriba pueden confundirse.

25 En cuanto a la etapa d) de acidificación,

debe ser conducida de modo a llevar el pH a un valor comprendido entre -1 y 3 y, preferentemente, entre 0 y 1.

Ahora conviene indicar que después de la etapa b) de reextracción por puesta en contacto con una solución alcalina, la fase orgánica puede o bien separarse de la fase acuosa o bien acompañar a esta última en los tratamientos que sufre. En el primer caso, ha lugar poner en contacto la fase orgánica con la fase acuosa después o durante la acidificación, a fin de reextraer el diéster del ácido fosforico.

Los ejemplos no limitativos que siguen tienen como finalidad indicar a los especialistas la forma de determinar fácilmente las condiciones operatorias que conviene adoptar en cada caso particular.

EJEMPLO 1

La finalidad de este ejemplo es estudiar la influencia que ejerce sobre la estabilidad del pirofosfato de dioctilo - o OPPA - una serie de puestas en contacto de este producto con, sucesivamente, una base y un ácido. Este ejemplo permite además determinar la influencia de los agentes estabilizantes sobre el procedimiento según la invención.

Para ello, se preparan diversas fases orgánicas constituidas por keroseno en el que se diluye, respectivamente:

- 3% de pirofosfato de dioctilo (OPPA);
- 3% de OPPA y 3% de fosfato de tributilo (TBP);
- 3% de OPPA y 3% de octanol-2.

5 Todos estos porcentajes, como los que se indicaran a continuación, salvo mención contraria, son calculados en peso y referidos al peso total de la fase orgánica utilizada.

10 Cada una de las fases organicas anteriores es puesta en contacto con amoniaco dos veces normal, siendo la relación O/A igual a 5, y después es reacidificada por ácido sulfúrico al 33%, siendo idéntico el volumen de este último al volúmen de amoniaco anteriormente utilizado.

15 Este ciclo de puesta en contacto con una base y después con un ácido, se repite tres veces a continuación, efectuándose un titulaje de la acidez del OPPA después de cada ciclo.

20 Además, se carga una fracción alicuota de la fase orgánica con una solución de ácido fosforico al 32% que contiene 1g/l de uranio al estado IV. A continuación se separa la fase acuosa de la fase orgánica y se dosifica el uranio contenido en esta última.

25 En algunos casos, los ensayos son efectuados en primer lugar por medio de una fase orgánica recientemente preparada y después con una fase idéntica que ha sido

preparada un mes antes.

Los resultados obtenidos son resumidos en el cuadro siguiente:

	Normalidad de la fase orgánica					Carga en uranio total de la fase orgánica (mg/l)		
	OPPA fresco	OPPA 1 mes	OPPA + TBP fresco	OPPA + TBP 1 mes	OPPA + oct. fresco	OPPA 1 mes	OPPA + TBP 1 mes	OPPA + oct. fresco
Partida	0,130	0,126	0,125	0,109	0,127	2620	2090	2890
1° ciclo	0,104	0,096	0,107	0,087	0,112	2230	1670	2710
2° ciclo	0,093	0,080	0,099	0,090	0,109	1820	1740	2560
3° ciclo	0,088	0,068	0,092	0,088	0,106	1470	1640	2310
4° ciclo	0,081	0,062	0,087	0,086	0,105	1300	1680	2490

5

Estudiando el cuadro anterior, se comprueba que el fosfato de tributilo - o TBP - cumple una misión estabilizadora frente el fosfato de dioctilo (OPPA), pero que disminuye la cantidad de uranio extraída por gramo de pirofosfato. En otras palabras, se puede decir que el TBP presenta un efecto antisinergico acentuado para la extracción del uranio-IV.

10

Igualmente se comprueba que el mejor agente estabilizante resulta ser el octanol-2 que, además, no presenta efecto antisinergico nefasto del TBP. En efecto, el octanol-2 no disminuye la cantidad de uranio ex-

15

traida por gramo de pirofosfato.

Finalmente, conviene hacer notar que el pirofosfato de dioctilo recientemente diluido se degrada menos deprisa que el mismo producto preparado un mes antes.

5 EJEMPLO 2

En este ejemplo, se estudia la influencia del pH de la fase acuosa sobre la reextracción del uranio-IV por carbonato de amonio o por amoniaco.

10 Para ello, se diluye respectivamente en keroseno:

- 3% de pirofosfato de dioctilo (OPPA);
- 3% de OPPA y 3% de fosfato de tributilo (TBP);
- 3% de OPPA y 10% de TBP.

15 Con una relación O/A igual a la unidad, las fases organicas así preparadas son puestas en contacto con diversas fases acuosas de reextracción. Tres de estas fases están constituidas por soluciones acuosas de carbonato de amonio que contienen respectivamente 0,5, 1 y 2 veces la cantidad de carbonato estequiometricamente necesaria con
20 respecto al OPPA introducido inicialmente que se cuenta como un diácido. Otra fase acuosa está constituida por una solución acuosa de amoniaco en una cantidad dos veces estequiometrica adicionada de 2% en volumen de agua oxigenada a 110 volúmenes.

25 Los resultados de estos ensayos son reagru

pados en el cuadro siguiente donde:

- ϕ_A significa "fase acuosa";
- ϕ_O significa "fase orgánica";
- $(U^T) - \phi_O$ representa la concentración en uranio total en la fase orgánica;
- QS significa "cantidad estequiometrica".

5

Naturaleza del reextractante	Cantidad de reextractante.	Naturaleza de la fase orgánica					
		OPPA 3%		DPPA 3% + TBP 3%		OPPA 3% + TBP 10%	
		ϕ_A pH	$(U^T) - \phi_O$ (mg/l)	ϕ_A pH	$(U^T) - \phi_O$ (mg/l)	ϕ_A pH	$(U^T) - \phi_O$ (mg/l)
$(NH_4)_2CO_3$	0,5	8,4	42	7,1	2590	3,15	2940
$(NH_4)_2CO_3$	1	8,5	17	7,7	186	5,9	2790
$(NH_4)_2CO_3$	2	8,5	32	8,2	24	7,8	1410
NH_4OH + H_2O_2	2	8,8	<5	8,5	<5	8,5	5

Este ejemplo pone de manifiesto, por una parte, que la fase orgánica no es reextraída de forma satisfactoria cuando el pH es inferior a 8,2 y, por otra parte, cuando el fosfato de tributilo (TBP) extrae mucho ácido fosforico, ocasionando por esta razón un consumo suplementario

10

de reactivo.

Además, se hace notar que la mezcla de amoniaco y de agua oxigenada constituye un excelente agente de reextracción.

5

EJEMPLO 3

En este ejemplo, se utiliza una fase orgánica que contiene 3% de pirofosfato de dioctilo y 3% de fosfato de tributilo, y se estudia su degradación en función de su tiempo de contacto con dos fases acuosas básicas idénticas a las que se utilizan durante la reextracción según el procedimiento de la invención.

10

Una de estas fases acuosas es una solución de amoniaco dos veces normal. La otra es idéntica a la primera, pero contiene además 2% en volumen de agua oxigenada a 110 volúmenes. En ambos casos, la relación O/A es igual a la unidad.

15

Después de su puesta en contacto con una de estas fases básicas, la fase orgánica es regenerada por un volumen de ácido sulfúrico al 33% y después es puesta en contacto con una solución sintética de ácido fosfórico al 30% que contiene 1g/l de uranio-IV. Durante esta puesta en contacto, la relación O/A es igual a 1/5.

20

Para verificar si hay o no degradación de la fase orgánica durante su puesta en contacto con la fase básica, se hace variar la duración del contacto entre

25

un espacio de tiempo muy corta de aproximadamente 3 minutos, y un espacio de tiempo de cuatro horas.

De otro lado, una gase orgánica de referencia es simplemente puesta en contacto con la solución de ácido fosfórico y se comprueba que se carga así de 2.985 mg/l de uranio.

El cuadro siguiente pone de manifiesto unos resultados de estos ensayos:

Reextractante	Uranio total en la fase orgánica en mg/l después de un tiempo de contacto de:			
	3 minutos	1/2 hora	1 hora	4 horas
NH ₄ OH solo (2N)	2625	2620	2700	2845
NH ₄ OH (2N) + H ₂ O ₂	n.d.	2700	2735	2870

n.d. = no determinado

Se observa que, en el umbral de tiempo estudiado, la mezcla que contiene 3% de pirofosfato de dioc tilo y 3% de fosfato de tributilo en keroseno conseva sensi blemente el mismo poder de reextracción.

EJEMPLO 4

Este ejemplo se refiere a la influencia de la cantidad de agente de reextracción sobre la reextracción

alcalina del uranio.

Para estudiar esta influencia, se utilizan tres fases orgánicas idénticas a las del Ejemplo 2. Por su parte, la fase alcalina de reextracción es una solución de carbonato de amonio de la que se hace variar la concentración.

5

Durante la reextracción, la relación O/A es igual a la unidad. De otro lado, el tiempo de decantación y el tiempo de contacto durante la reextracción son ambos iguales a 5 minutos.

10

Para cada fase acuosa y para cada fase orgánica, el cuadro siguiente muestra respectivamente el pH y la proporción en uranio total después de la reextracción, quedando entendido que el pH se determina en el equilibrio.

15

Las abreviaturas utilizadas en este cuadro son las mismas que en el ejemplo anterior.

Proporción en $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ de la fase acuosa (QS)	Naturaleza de la fase orgánica					
	OPPA 3%		OPPA 3% + TBP 3%		OPPA 3% + TBP 10%	
	ϕ_A pH	ϕ_O (UT) (mg/l)	ϕ_A pH	ϕ_O (UT) (mg/l)	ϕ_A pH	ϕ_O (UT) (mg/l)
0,5	8,4	42	7,1	2590	3,15	2940
1	8,5	17	7,7	186	5,9	2790
2	8,5	32	8,2	24	7,8	1410
7,4	8,8	≤5	8,5	≤5	8,5	5

Este ejemplo muestra que, para reextraer casi totalmente el uranio contenido en la fase orgánica, es necesario operar a un pH superior a 8. Pone de manifiesto además que un tiempo de contacto relativamente pequeño entre las fases acuosa y orgánica es suficiente para conseguir una excelente reextracción del uranio, lo que es muy favorable en la economía del procedimiento.

EJEMPLO 5

En este ejemplo, se realiza la sucesión completa de las etapas que constituyen el procedimiento según la invención. Estas etapas son realizadas de la siguiente manera:

a) se utilizan 250 ml de una fase orgánica constituida por keroseno que contiene 3% de pirofosfato de dioctilo y 3% de fosfato de tributilo, y se les carga por medio de una solución sintética de uranio a razón de 1g/l en ácido fosforico al 30%, estando el uranio bajo la forma de uranio-IV. La fase orgánica así cargada contiene 3.160 mg de uranio por litro.

b) se procede a una reextracción por medio de una solución acuosa de amoníaco dos veces molar adicionada de 2% en volumen de agua oxigenada a razón de 110 volúmenes, siendo la relación O/A igual a 5. Se obtiene así la formación de un "yellow cake" que se separa por centrifugación del conjunto de las fases líquidas. Después del secado,

este "yellow cake" titula 57,6% de uranio.

c) Se regenera a continuación la fase orgánica por adición al conjunto de las fases líquidas de 50 ml de ácido sulfurico al 50%. Se recogen entonces 50 ml de fase acuosa y 240 ml de fase orgánica.

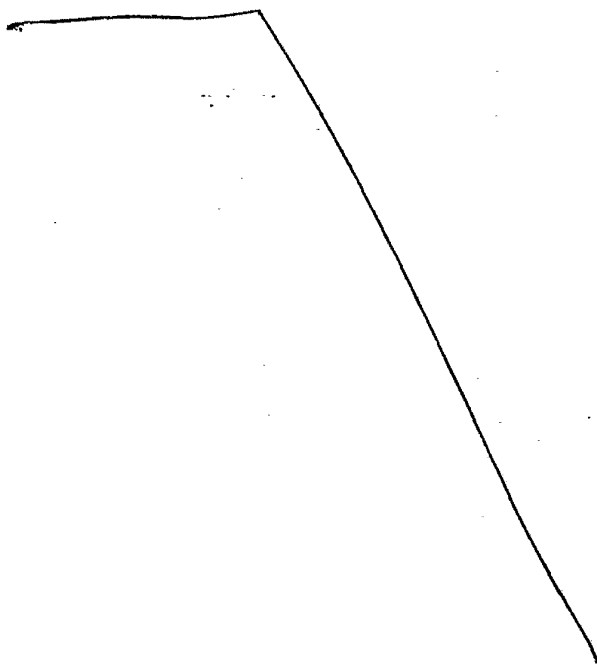
d) se recarga finalmente la fase orgánica que ha sido regenerada durante la etapa c) anterior. Esta recarga tiene lugar en las mismas condiciones que en la etapa a) anterior: 50 ml de esta fase orgánica son recargados a 2590 mg/l de uranio, mientras que la fase orgánica inicial había sido cargada a 3.160 mg/l de uranio, es decir una pérdida de eficacia del 18%.

El cuadro siguiente indica el volumen de cada una de las fases encontradas en las diversas etapas anteriores, así como la proporción en uranio total de algunas de estas fases y del "yellow cake".

		volumen (ml)	Uranio total
Carga	fase orgánica	250	3160 mg/l
	fase acuosa	1250	
Reextracción	fase organica	250	57,6%
	fase acuosa	50	
	"Yellow cake"		
Regeneración de la fase orgánica	fase orgánica	240	
	fase acuosa	90	
Recarga	fase orgánica	50	2590 mg/l
	fase acuosa	250	

Este ejemplo muestra que, mediante la sucesión de las operaciones de reextracción básica, y después de regeneración por reacidificación, se puede obtener, por una parte, una recuperación directa del uranio bajo la forma de un concentrado de alta proporción y, por otra, una regeneración de la fase orgánica que conserva sensiblemente su capacidad de extracción para el tratamiento de nuevas cantidades de solución fosfatada uranifera.

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.



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la recuperación del uranio contenido en soluciones fosfatadas, caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

5 a) puesta en contacto de la solución fosfatada uranifera de partida con una fase orgánica que contiene un diéster del ácido pirofosforico;

b) puesta en contacto con una solución alcalina de la fase orgánica cargada en uranio obtenida en la etapa a) anterior

10 c) adición a la solución alcalina de un agente de precipitación del uranio;

d) acidificación del producto resultante de la etapa c) anterior;

15 e) agitación y después separación de la fase orgánica de la fase acuosa;

f) reciclado de la fase orgánica con la etapa a) de puesta en contacto; siendo además efectuada una operación de separación sólido-líquido entre la etapa c) de adición de un agente de precipitación del uranio y la etapa f) de reciclado.

20 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, la operación de separación sólido-líquido es efectuada después de la etapa c) de adición de un agente de precipitación del uranio y porque la

25



etapa d) de acidificación se refiere unicamente a la fracción líquida que resulta de la separación.

5 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque las cadenas alcoholicas del diéster del ácido pirofosforico contienen de 6 a 12 átomos de carbono.

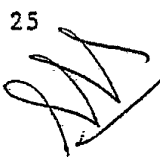
10 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el diéster del ácido pirofosforico se elige en el grupo formado por el pirofosfato simétrico de dicaproilo y el pirofosfato de dioctilo.

15 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el pH de la solución alcalina al final de la etapa b) de puesta en contacto está comprendido entre 8 y 10.

6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la solución alcalina es una solución amoniacal.

20 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el agente de precipitación del uranio se elige en el grupo formado por los sulfuros y los fosfatos alcalinos.

25 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el agente de precipitación del uranio es un agente de oxidación cuyo potencial normal aparente es como mínimo igual a 300 mili-



voltios.

5 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el agente de precipitación del uranio se elige en el grupo formado por cloro, hipocloritos y cloratos.

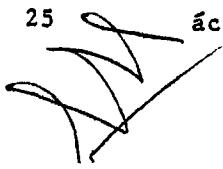
10 10.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el agente de precipitación del uranio se elige en el grupo formado por los persulfatos y los compuestos que engendran agua oxigenada en contacto con agua.

11.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el agente de precipitación del uranio está constituido por agua oxigenada.

15 12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque se añade a la fase orgánica un agente estabilizante elegido en el grupo formado por los fosfatos de triálquilo, los óxidos de triánquilfosfina y los alcoholes pesados.

20 13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el agente estabilizante es octanol-2.

25 14.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 12 y 13, caracterizado porque la relación entre el peso del agente estabilizante y el del éster del ácido pirofosforico está comprendida entre 1/2 y 3.



15.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque la etapa a) de puesta en contacto está precedida de una reducción que asegura la presencia al estado IV de la totalidad del uranio.

5

16.- Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque la reducción es realizada por puesta en contacto de la solución fosfatada con hierro metálico.

10

17.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque el procedimiento es llevado a cabo a una temperatura superior a 20°C.

15

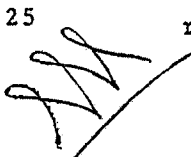
18.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado porque el pH alcanzado durante la etapa d) de acidificación está comprendida entre 1 y 3.

20

19.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado porque la relación entre el volumen de la fase orgánica y el de la fase acuosa está comprendido entre 1/100 y 1 en la etapa a) de puesta en contacto con una fase orgánica que contiene un diéster del ácido pirofosforico y entre 1 y 100 en la etapa b) de puesta en contacto con una solución alcalina.

25

20.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 19, caracterizado porque la concentra-



ción del diéster del ácido pirofosforico en la fase orgánica está comprendida entre 1 y 10% en peso.

21.- Procedimiento para la recuperación del uranio contenido en soluciones fosfatadas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 26 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

MINEMET RECHERCHE,

15 AGO. 1978
J. M. GOMEZ ACEBO Y FERRAZ
p.p. Firmador Alejandro Calle López