

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

19 ES	11	NUMERO	10 A1
	21	485543	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		30 OCT. 1979	

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con la Ley de Patentes, en la presente Oficina y en el contenido de la memoria adjunta.

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
79-04.761	23 de Febrero de 1.979	FRANCIA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C01G 43/02	

54 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA RECUPERAR EL URANIO PRESENTE EN COMPUESTOS FOSFATADOS.

71 SOLICITANTE (S)
COMPAGNIE FRANCAISE DES MINERAIS D'URANIUM.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Tour Maine-Montparnasse, 33, Avenue du Maine, 75751 PARIS CEDEX 15.

72 INVENTOR (ES)
Jean-Michel DEMARTHE.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO y POMBO

La presente invención se refiere a un procedimiento para la recuperación del uranio contenido en compuestos fosfatados sólidos ó en solución. Más en particular se refiere a un procedimiento de recuperación del uranio presente en una fase orgánica bajo la forma de una sal de diester pirofosfórico.

Se sabe que los fosfatos naturales están, en lo esencial, compuestos de fosfatos tricálcicos que no pueden en absoluto ser asimilados por las plantas, de modo que no podrían utilizarse como abonos. Es por esta razón que lo esencial de la actividad de la industria de los fosfatos consiste en transformar los fosfatos tricálcicos 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 tricálcico en ácido fosfórico y en sulfato de calcio insoluble. Esta lixiviación libera además los diversos metales, tales como uranio, torio, vanadio y los metales de las tierras raras, que a menudo se encuentran atrapados en los yacimientos de fosfatos durante el transcurso del tiempo.

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

Entre los diversos procedimientos de recuperación que han sido considerados, uno solo ha sido objeto de explotación industrial importante. Consiste en someter la solución de lixi-

viación a una extracción líquido-líquido por medio de una fase orgánica que contiene un diéster del ácido pirofosfórico, que será igualmente denominado a continuación ácido dialquilo pirofosfórico.

5 Esta técnica que se describe en particular en la patente USA nº 2.866.680, permite agotar muy rápidamente y de forma completa el uranio presente, incluso a pequeñas proporciones, en diversos tipos de soluciones.

10 Sin embargo, si esta utilización de pirofosfatos presenta grandes ventajas, comprende sin embargo graves 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. Por lo demás, el complejo uranio-pirofosfato es tan estable que es preciso un reactivo muy potente para reextraer el uranio.

15 Tan es así que hasta ahora los ensayos de dilución en medio alcalino no han permitido la regeneración del ester pirofosfórico y han conducido generalmente a precipitados de un pirofosfato orgánico de uranio que era preciso sinterizar para eliminar así toda traza orgánica.

20 Hasta hace poco, solo el empleo del ácido fluorhídrico habría dado resultados apreciables para esta reextracción. Sin embargo, la utilización de este ácido, por una parte acelera considerablemente la hidrólisis de los pirofosfatos, con todos los inconvenientes que ello trae consigo y que han sido evocados más arriba, y por otra, impone recurrir a materiales muy costosos en virtud del carácter tóxico y corrosivo del ácido fluorhídrico.

25 Un inconveniente suplementario del procedimiento conocido que acaba de describirse radica en que los diésteres del -

30

ácido pirofosfórico no son muy selectivos, de modo que extraen, además del uranio, una parte importante de los demás 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.

Un progreso importante se ha aportado por el procedimiento para la recuperación del uranio contenido en soluciones fosfatadas que se describe en la solicitud de patente francesa nº 77-25899 depositada por la entidad solicitante. Sin embargo, este procedimiento necesita la utilización de material relativamente costoso en virtud del carácter coloidal de los precipitados y por ende, de la relativa dificultad en separar las fases líquida, acuosa ú orgánica de las fases sólidas. El carácter coloidal de los precipitados es esencialmente debido a su impregnación - por compuestos del ácido dialquilo pirofosfórico.

Por esta razón una de las finalidades de la presente invención es proporcionar un nuevo procedimiento de recuperación del uranio presente en compuestos fosfatados por medio de una fase orgánica que contiene un ácido dialquilo pirofosfórico, - procedimiento en el que el consumo en este último es fuertemente disminuido con respecto a los procedimientos conocidos.

Otra finalidad de la invención es proporcionar un procedimiento de reextracción del uranio presente en una fase orgánica que contiene un éster del ácido pirofosfórico, evitando este procedimiento el empleo del ácido fluorhídrico.

Una finalidad suplementaria de la invención es proporcionar un nuevo procedimiento de recuperación del uranio contenido en soluciones fosfatadas que permite operaciones fáciles de separación líquido-sólido y líquido-líquido de las sales obtenidas y que reduce la impregnación de estas últimas por los compues

tos del ácido dialquilo pirofosfórico.

Estas finalidades, así como otras que se pondrán de manifiesto a continuación, se logran por medio del procedimiento según la invención que se caracteriza porque se utiliza una fase orgánica que contiene un ácido dialquilo pirofosfórico y al menos un mol de un agente de solubilización del dialquilo pirofosfato doble de uranio y de amonio por mol de ácido dialquilo pirofosfórico y porque comprende las siguientes etapas:

a) se hace burbujear en la fase orgánica previamente cargada en uranio, amoniaco anhidro para precipitar la sal de amonio del ácido dialquilo pirofosfórico en exceso,

b) se realiza una separación líquido-sólido para separar de la fase orgánica la sal de amonio del ácido dialquilo pirofosfórico precipitado durante la etapa anterior.

Las cadenas alcohólicas del ácido dialquilo pirofosfórico especificado anteriormente pueden ser lineales ó ramificadas.

Igualmente pueden comprender otras funciones que la función alcohol y, en particular, pueden presentar una ó varias funciones eter. Como alcoholes susceptibles de ser esterificados para dar pirofosfatos de dialquilo que presentan una ó varias funciones eter, se pueden citar los alcoholes obtenidos por condensación de un alcohol pesado tal como definido a continuación, con un óxido de alceno, tal como óxido de etileno ó de propileno. Por la expresión "alcohol pesado" utilizada a continuación, se entiende un alcohol cuyo radical alquilo comprende de 4 a 20 átomos de carbono y, preferentemente, de 6 a 12 átomos de carbono.

Como diester del ácido pirofosfórico, se puede, en particular, utilizar el ácido dicaproilo pirofosfórico, ó pirofosfato de dioctilo que, a continuación, a veces se designará con su sigla anglosajona: "CPFA" (octyl pyrophosphoric acid).

En lo que concierne a la condensación de los alcoholes definidos más arriba con el anhídrido fosfórico 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.

De otro lado, las investigaciones que han conducido a la presente solicitud de patente han puesto de manifiesto que se podía elegir como agente de solubilización, compuestos liposolubles que presentan dobles enlaces electrónicos susceptibles de dar enlaces hidrógeno con los diésteres del ácido pirofosfórico. Entre estos compuestos, se puede citar los fosfatos de trialquilo como, por ejemplo, el fosfato de tributilo, que a veces se designará a continuación por medio de su sigla anglosajona "TBP" (tributyl phosphate), los óxidos de trialquilfosfina como, por ejemplo, el óxido de trioctilfosfina, y los alcoholes pesados en el sentido definido más arriba.

Estos compuestos igualmente tienen la propiedad de aumentar la resistencia a la hidrólisis de los pirofosfatos.

Preferentemente, la fase orgánica contiene de dos a cinco moles de agente de solubilización por mol de ácido dialquilo pirofosfórico.

Uno de los agentes de solubilización preferido es el octanol-2.

La presión a la que se realiza la invención es preferentemente la presión atmosférica por razones de simplicidad.

La temperatura no debe ser superior a $50^{\circ}C$, a falta de lo cual el ácido dialquilo pirofosfórico se hidroliza muy rápidamente. Por tanto se elige preferentemente la temperatura ambiente, es decir de 15 a $30^{\circ}C$.

La concentración del ácido dialquilo pirofosfórico en

la fase orgánica está preferentemente comprendida entre 1 y 10 % en peso, estando constituido el resto de esta fase por un diluyente elegido entre los que son perfectamente conocidos de los especialistas en la materia como el keroseno y el dodecano.

5 La fase orgánica especificada más arriba puede cargarse de uranio ya sea por puesta en contacto con una solución uranífera ácida de fosfato cuyo pH es inferior ó igual a 2 y preferentemente inferior ó igual a 1, ó bién por extracción sólido-líquido de un compuesto fosfatado uranífero, por ejemplo un mineral de fosfato.

10 Antes de la realización de la etapa a) conviene verificar si la proporción en agua de la fase orgánica es suficientemente débil, es decir si es inferior a uno por mil. Si esta proporción es demasiado elevada, ha lugar proceder a un secado de modo a descenderla por debajo de la proporción límite, ya sea -
15 por centrifugación ó por cualquier medio físico propio para eliminar el agua en suspensión en la fase orgánica, ó bién por puesta en contacto de la fase orgánica con uno de los compuestos elegidos en el grupo formado por los agentes de deshidratación siguientes:

- 20 - sulfato de calcio anhidro;
- cloruro de calcio;
- alúmina;
- gel de sílice;
- 25 - tamiz molecular.

30 El amoniaco gaseoso añadido en la fase acuosa durante la etapa a) debe estar en cantidad al menos igual a la cantidad necesaria para transformar el ácido dialquilo pirofosfórico en exceso en su sal doble de amonio. El amoniaco en exceso no permanece en la fase orgánica y se libera en la atmósfera. Conviene

por tanto, para economizar este reactivo costoso, limitar la -
cantidad de amoniaco introducida. Una utilización satisfactoria
consiste en elegir como cantidad de amoniaco añadido durante la
etapa a) dos a cinco moles de amoniaco por mol de ácido dialqui-
5 lo pirofosfónico.

La duración de la etapa a) está comprendida entre me-
dia hora y dos horas y preferentemente es próxima de una hora.

La etapa b) puede realizarse por filtración, ciclonado
ó centrifugación.

10 La presente invención radica en parte en el descubri-
miento de que el caracter coloidal y/o viscoso de los precipita-
dos obtenidos durante la reextracción del uranio era debido a la
presencia de ácido dialquilo pirofosfórico en exceso, es decir
no ligado a un átomo de uranio en la fase orgánica.

15 La finalidad de las etapas a) y b) es por tanto elimi-
nar el ácido dialquilo pirofosfórico en exceso en la fase orgá-
nica y recuperarlo en forma sólida. Este ácido dialquilo piro-
fosfórico, en forma de sal de amonio, no está sometido a la eta-
pa de reextracción y puede reciclarse directamente a la etapa de
20 tratamiento de los compuestos fosfatados para extraer así el ura-
nio. Así pues, una parte importante del ácido dialquilo pirofos-
fórico no es confrontada a unas condiciones propias para facili-
tar así la hidrólisis.

25 Así pues las etapas a) y b) permiten sustanciales eco-
nomías de reactivo y ello, incluso aunque las etapas posteriores
de reextracción del uranio faciliten la hidrólisis del ácido dial-
quilo pirofosfórico.

30 La introducción de las etapas a) y b) en el procedimien-
to descrito más arriba de reextracción a partir de ácido fluor-
hídrico permite por ende una economía sustancial de reactivos.

El procedimiento para la recuperación del uranio contenido en soluciones fosfatadas descrito en la solicitud de patente francesa nº 77.25899 depositada por la entidad solicitante comprende una etapa a) de puesta en contacto de la solución fosfatada uranífera de partida con una fase orgánica que contiene un diéster del ácido pirofosfórico y una etapa b) de puesta en contacto con una solución alcalina de la fase orgánica cargada en uranio obtenida en la etapa a) anterior. Entre estas dos etapas, fácilmente se puede insertar las dos etapas a) y b) del procedimiento según la presente invención. Aplicadas a este procedimiento anterior, estas dos etapas disminuyen notablemente el consumo en ácido dialquilo pirofosfórico y facilitan mucho las operaciones ulteriores de recuperación del uranio, del los actínidos y de las tierras raras, así como el ácido dialquilo pirofosfórico arrastrado por el uranio.

Sin embargo, según una puesta en práctica preferida de la presente invención, la fase orgánica procedente de la etapa b) es tratada según la etapa siguiente:

c) se pone en contacto la fase líquida procedente de la etapa b) con una fase acuosa cuyo volumen está comprendido entre 10 y 0,5 % del de la fase orgánica, y preferentemente comprendido entre 2 y 1 %, y después se separa la fase orgánica de las fases acuosa y sólida.

Habida cuenta del tiempo de contacto (un cuarto de hora a una hora) y en virtud de que no ha de tomarse precaución alguna para evitar la oxidación del uranio IV en uranio VI, hasta el presente no ha sido necesario prever la presencia de un agente de oxidación en la fase acuosa de la etapa c). Sin embargo, es posible añadir a esta fase acuosa dicho agente de oxidación.

Como agente de oxidación, se puede utilizar cloro, hi-

pocloritos, cloratos y, de una manera más general, todos los -
agentes de oxidación cuyo potencial normal aparente es superior
a 300 milivoltios con respecto al electrodo en hidrógeno. Con-
viene señalar sin embargo que es preferente utilizar agua oxige-
5 nada, persulfatos, así como todos los cuerpos que engendren agua
oxigenada en contacto con el agua como por ejemplo, oxilito.

Según una forma de realización preferida de la invención,
el procedimiento comprende además la etapa siguiente:

d) se trata las fases acuosa y sólida procedente de -
la etapa c) con amoniaco.

10 Ventajosamente, se actúa de modo que el pH obtenido
después de la adición de amoniaco esté comprendido entre 8 y 10
y, preferentemente, entre 9 y 10.

Para alcanzar estos valores de pH y para obtener una
buena solubilización del ácido dialquilo pirofosfórico, es pre-
15 ferible que la cantidad de amoniaco añadida a la etapa d) sea
igual a un valor comprendido entre uno y cuatro moles por gramo
de fósforo contenido inicialmente en la fase acuosa y sólida pro-
cedentes de la etapa c), estando comprendida ventajosamente la
concentración del amoniaco utilizado entre 1 y 4 N, y, preferen-
20 temente, entre 1,5 y 2,5 N.

El tratamiento de la etapa d) dura preferentemente me-
dia hora a dos horas. Durante este tratamiento, la oxidación del
uranio IV en uranio VI se continúa si no estaba completa después
de la etapa c). Se puede añadir durante esta etapa un agente de
25 oxidación tal como definido más arriba.

Según una puesta en práctica preferida de la invención,
el procedimiento comprende además la etapa siguiente:

e) se separa entre sí las fases líquida y sólida pre-
30 sentes en la mezcla reaccional obtenida después de la etapa d).

Esta etapa e) puede realizarse por filtración, ciclornado ó, preferentemente centrifugación.

La fase líquida así separada pueden tratarse ventajosamente del siguiente modo:

5 f) se reúne la fase líquida obtenida en la etapa e) y la fase sólida de la etapa b), y después se acidifica la mezcla así obtenida por medio de un ácido mineral fuerte;

10 g) se extrae la mezcla reaccional de la etapa f) por medio de una parte al menos de la fase orgánica procedente de la etapa c) para obtener, por una parte, una fase orgánica cargada de ácido dialquilo pirofosfórico y, por otra, una solución de la sal de amonio del ácido fuerte utilizado en la etapa f).

15 Durante la etapa f), el ácido mineral fuerte utilizado puede ser uno cualquiera de los ácidos minerales fuertes existentes a excepción de aquellos cuyo potencial redox es suficiente para reaccionar con el ácido dialquilo pirofosfórico y oxidarle. Conviene por tanto evitar el empleo del ácido nítrico.

20 En virtud del valor comercial elevado de los fosfatos de amonio, el ácido mineral fuerte preferido es el ácido fosfórico.

La fase sólida obtenida durante la etapa d) y separada en la etapa e) es preferentemente tratada según la secuencia de etapas siguientes:

25 h) se disuelve de nuevo la fase sólida de la etapa e) por medio de un ácido mineral fuerte;

j) se pone en contacto la mezcla reaccional de la etapa h) con una fase orgánica para reextraer al ácido dialquilo pirofosfórico;

30 k) se trata la fase acuosa residual para recuperar así el hierro, uranio, los actínidos y las tierras raras.

Preferentemente, la fase orgánica utilizada en la etapa j) tiene una composición idéntica a la procedente de la etapa c) ó bién es una fracción de esta última.

La fase orgánica que ha reextraído el ácido dialquilo pirofosfórico en la etapa j) es ventajosamente reciclada hacia la etapa a).

Tal como se ha indicado más arriba, se ha mostrado que los agentes de solubilización deben estar constituidos por compuestos liposolubles que presentan dobleces electrónicos susceptibles de dar enlaces hidrógeno con los diésteres del ácido pirofosfórico. Entre estos compuestos, se puede citar los fosfatos de trialquilo como, por ejemplo, el fosfato de tributilo, que a veces se designará por medio de su sigla anglosajona "TBP" (tributyl phosphate), los óxidos de trialquilfosfina como, por ejemplo, el óxido de trioctilfosfina y los alcoholes pesados.

Igualmente se ha mostrado que entre estos agentes los que convienen mejor eran los alcoholes pesados tales como definidos en la solicitud principal, es decir alcoholes cuyo radical alquilo comprende de 4 a 20 átomos de carbono y preferentemente de 6 a 12.

Igualmente se ha señalado que estos agentes debían estar preferentemente en una relación de al menos 0,5 moles por mol de ácido dialquilo pirofosfórico.

Sin embargo, la utilización de estos agentes se traduce en general por un efecto de antisinergia frente al poder de extracción de los ácidos dialquilo pirofosfórico, es decir que este efecto sea directo ó bién que los agentes de estabilización tengan tendencia a favorecer la extracción del hierro presente en las soluciones fosfatadas con respecto a la del uranio. Este efecto desfavorable es particularmente molesto cuando se desea

extraer uranio de las soluciones fosfatadas que tienen una concentración en hierro comprendida entre 1 y 30 gramos por litro y sobre todo cuando la concentración en hierro sobrepasa 5 gramos por litro.

5 Por esta razón una finalidad suplementaria de la presente invención es proporcionar un procedimiento que favorezca la extracción del uranio con respecto a la del hierro.

Otra finalidad de la presente invención es proporcionar un procedimiento que permita el agotamiento completo del uranio presente en las soluciones fosfatadas.

10 Estas finalidades, así como otras que se pondrán de manifiesto a continuación, se logran mediante una utilización práctica que consiste en elegir una concentración en ácido dialquilo pirofosfórico en la fase orgánica comprendido entre 0,1 y 0,4 M, y preferentemente entre 0,15 y 0,25 M.

15 Conviene señalar que contrariamente a lo que se divulgaba antes, la utilización del ácido dialquilo pirofosfórico a dichos niveles de concentración no presenta dificultades durante la puesta en contacto de una solución fosfatada con la fase orgánica y que si se realiza la puesta en contacto con una relación entre la fase orgánica y la fase acuosa (O/A) comprendida entre 1 y 1/50, no aparece ningún problema. Cuando se desea trabajar con una relación O/A inferior a 1/50 y superior a 1/200, es posible evitar los problemas de emulsión realizando la extracción a una temperatura superior a 30°C y preferentemente entre 35 y 45°C.

20 Además, los problemas de emulsión no sobrevienen más que cuando la solución fosfatada ha sido mal reducida.

Esta utilización radica en que de forma sorprendente la relación entre el uranio extraído y el hierro extraído aumenta de forma notable con la concentración de ácido dialquilo pirofos-

30

fórico en la fase orgánica y que contrariamente a los estudios teóricos anteriores, la relación entre el uranio extraído y la concentración en ácido di-octil pirofosfórico aumenta con esta última. Esta contradicción es difícil de explicar pero podría -
5 deberse a que el hierro está presente en gran proporción en las soluciones fosfatadas tratadas por la entidad solicitante mientras que no existía en los estudios teóricos anteriores.

Conviene igualmente hacer notar que la presencia de -
agentes de solubilización y de estabilización facilita enormemen-
10 te la disolución del ácido dialquilo pirofosfórico.

Igualmente se puede señalar que una de las ventajas de utilizar una gran concentración en ácido dialquilo pirofosfórico es la de permitir ó bien reducir los esfuerzos relativos a la reducción de la solución ó bien agotar completamente una so-
15 lución uranífera de ácido fosfórico al 30 % con relativamente pocas etapas de extracción.

A título de ejemplo, se puede señalar que utilizando una fase orgánica que contiene 0,1 moles por litro aproximadamente de ácido octil pirofosfórico y 0,1 moles de alcohol octílico,
20 se ha podido, en cuatro etapas, extraer un 99 % del uranio contenido en una solución fosfatada al 30 % de ácido fosfórico conteniendo 10 gramos por litro de hierroy cuya relación entre el hierro III y el hierro total no excede de 2 %, 100 miligramos por litro de uranio así como las impurezas indicadas en páginas
25 anteriores.

Los ejemplos no limitativos siguientes tienen como finalidad mostrar a los especialistas como determinar fácilmente las condiciones operatorias convenientes a cada caso particular.

Los ejemplos 1 a 5 están divididos en dos partes. La
30 primera parte no tiene la invención y sirve solo para elemento -

comparativo de la segunda parte que ejemplifica la intención propiamente dicha.

Ejemplo 1: Reextracción del uranio y del hierro de una fase orgánica cargada que no contiene octanol (3 % OPPA + 97 % keroseno).

Estudio cinético de la precipitación del ácido dialquilo pirofosfórico, del uranio y del hierro.

Método operatorio:

En una fase orgánica cargada de uranio, se hace burbujear amoniaco con un caudal de 25 litros por hora. Se extraen muestras de fase orgánica para análisis después de 5 minutos, 15 minutos, 30 minutos, 60 minutos de reacción. Al mismo tiempo que la última toma de muestra, la reacción es detenida y la mezcla reaccional es sometida a una centrifugación de una duración de 60 minutos (2100 r.p.m.).

Resultados:

Composición de la fase orgánica.

Tiempo (minutos)	U mg/l	Fe mg/l	P mg/l
0	830	193	3500
5	32	6	< 200
15	29	7	< 200
30	34	7	< 200
60	50	9	< 200
60+centrifugación	140	26	< 200

Se comprueba que después de 5 minutos de burbujeo, la casi totalidad del uranio, del hierro y del fósforo está en el precipitado. Aumentando el tiempo de reacción, se disuelve de nuevo parcialmente el uranio y el hierro ya precipitados. El fe-

nómeno es todavía más acentuado después de una hora de centrifugación.

Ejemplo 2: Reextracción del uranio y del hierro de una fase orgánica cargada que contiene octanol (3 % OPPA + 3 % octanol + 94 % keroseno.)

Estudio cinético de la precipitación selectiva del ácido dialquilo pirofosfórico en exceso.

Método operatorio:

En una fase orgánica cargada de uranio, se hace burbujear amoniaco con un caudal de 25 litros por hora. Se extraen muestras de fase orgánica para análisis después de 5 minutos, 10 minutos, 15 minutos, 30 minutos, 60 minutos, 90 minutos. Al mismo tiempo que la última toma de muestra, la reacción es detenida y la mezcla reaccional es sometida a una centrifugación de una duración de 60 minutos (2100 r.p.m.).

Resultados:

Composición de la fase orgánica

Tiempo (minutos)	U g/l	Fe mg/l	P g/l
0	1,12	220	3,50
5	1,13	215	2,32
10	1,13	205	1,80
15	1,13	205	1,68
30	1,17	215	1,66
60	1,13	210	1,64
90	1,08	215	1,61
90+centrifugación	1,15	215	1,58

Contrariamente a lo que pasaba en el ejemplo anterior, el uranio y el hierro permanecen en solución mientras que el fós

foro precipita en parte. La concentración de este último en la fase orgánica disminuye en primer lugar rápidamente de 3,5 a - 1,7 g/l después de 15 minutos de reacción, y después, muy lentamente.

5 Ejemplo 3: Comportamiento del precipitado del ejemplo 2.

Después de 90 minutos de reextracción y 60 minutos de centrifugación, se recoge:

fase orgánica: 740 ml
precipitado : 49 g.

10 El precipitado es dividido en dos partes que serán recuperadas respectivamente con agua y amoníaco dos veces normal.

3.1. La recuperación en agua del precipitado.

Condiciones operatorias: precipitado: 24,5 g

H₂O : 100 ml

15 tiempo de agitación: 30 minutos a 30°C

tiempo de centrifugación: 60 minutos

Resultados:

Composición del precipitado

Precipitado	Peso húmido g.	Peso seco g.	Humedad %	U	Fe	P	Observaciones.
Intercara	1,70	0,10	94	ND	ND	ND	Todo el precipitado permanece en la intercara

ND: no determinado.

25 Composición de la fase acuosa

	Volumen m/l	U mg/l	Fe mg/l	P g/l	Observaciones
fase acuosa	105	253	16	7,70	fase acuosa blanqueza pH = 8,5 (20°C)

30 3.2. La recuperación en amoníaco 2N del precipitado.

Las condiciones operatorias son idénticas a las del ejemplo 3.1., pero se sustituyen 100 ml de agua por 100 ml de amoniaco.

Resultados:

5

Composición del precipitado

Precipitado	Peso húmedo g.	Peso seco g.	Humedad %	U	Fe	P	Observacion
Intercara	1,04	0,06	94	ND	ND	ND	Todo el precipitado permanece en la intercara

10

ND: no determinado.

Composición de la fase acuosa

	Volúmen ml	U mg/l	Fe mg/l	P g/l	Observaciones
fase acuosa	105	125	13	7,15	fase acuosa amarillenta pH = 10,3 - (20°C)

15

El precipitado está constituido en su mayor parte de sales de amonio de OPPA que son solubles en agua y en amoniaco diluido.

20

Ejemplo 4: Dilución y precipitación del uranio contenido en la fase orgánica después del tratamiento del ejemplo 2.

4.1. Influencia de las cantidades de H₂O₂ y de H₂O en la reextracción.

25

La fase orgánica es dividida en cuatro volúmenes iguales que serán sometidos a una segunda reextracción en condiciones diferentes.

Condiciones operatorias comunes: fase orgánica: 185 ml
caudal NH₃ : 5 l/h
duración: 1 hora.

30

La cantidad de agua oxigenada y de agua utilizadas varía según los ensayos:

5

Ensayos	H ₂ O ₂ introducida ml/l	H ₂ O introducida ml/l
1	1	0
2	3	0
3	1	5
4	1	10

101

Composición de la fase orgánica

15

Ensayos	Volúmen fase orgánica (ml)	U g/l	Fe mg/l	P g/l	Peso precipitado húmedo (g)
1	174	1,5	200	1,07	1,25
2	174	0,875	165	1,02	2,65
3	180	0,510	115	0,99	1,51
4	172	< 0,005	< 10	< 0,2	5,01

20

En los ensayos 3 y 4, la precipitación ha tenido lugar aproximadamente 2 minutos después del comienzo del burbujeo de amoníaco. Pero se ha hecho notar, en el ensayo 3, una redisolución importante de los precipitados ya formados a medida que se prolonga el tiempo de reacción. La fase orgánica pasa del amarillo al incoloro y después se vuelve amarilla tras una hora de reacción.

25

Conclusión:

30

Estos resultados han mostrado que el agua oxigenada sola no permite una reextracción completa del uranio y del hierro contenidos en la fase orgánica. Es únicamente actuando sobre la cantidad de agua introducida y la duración de inyección del amoníaco como se llega a precipitar totalmente el uranio y el

hierro. Sin embargo es preciso determinar las cantidades de agua y de amoníaco mínimas para una reextracción total. El exceso de uno de los factores podría disminuir el grado de la reextracción. También surge que la utilización del agua oxigenada para oxidar el uranio IV en uranio VI durante la segunda reextracción no se revela necesaria en virtud de la coloración amarilla intensa de la fase orgánica que es característica del uranio.

4.2. Comportamiento de los diferentes precipitados obtenidos durante la recuperación con agua.

Condiciones operatorias: precipitado de masa variable

H₂O: 37 ml (200 ml/l fase orgánica)

tiempo de agitación : 30 minutos a 30°C

tiempo de centrifugación: 1 hora.

Resultados:

Composición de la fase acuosa

Ensayos	Volúmen ml	U mg/l	Fe mg/l	P g/l
1	37	25	< 5	0,17
2	37	32	< 5	0,66
3	35	19	< 5	0,41
4	33	1600	148	3,60

Composición del precipitado

Ensayos	Peso húmedo g.	Peso seco g.	Humedad %	U %	Fe %	P %
1	< 0,1					
2	1,43	0,11	92			
3	1,10	0,08	93			
4	4,12	0,49	88	22,2	3,89	9,99

Observaciones:

5 Todas las fases acuosas obtenidas son turbias y más en particular la del ensayo 4 que es lechosa. En los ensayos 1, 2 y 3, todos los precipitados permanecen en la intercara de las fases orgánica y acuosa. En el ensayo 4, el precipitado se encuentra en el culote de centrifugación pero se ha hecho notar asimismo trazas de precipitado atrapado en una capa gelatinosa en la intercara de las fases orgánica y acuosa.

Conclusión:

10 Se comprueba que hay una redisolución parcial del uranio, del hierro y del fósforo después de la recuperación con agua de los precipitados. Pero los precipitados obtenidos son mucho más ricos en uranio (22,2 % en el ensayo 4) y son solubles en el ácido sulfúrico normal.

15 Ejemplo 5: Ensayo en continuo.

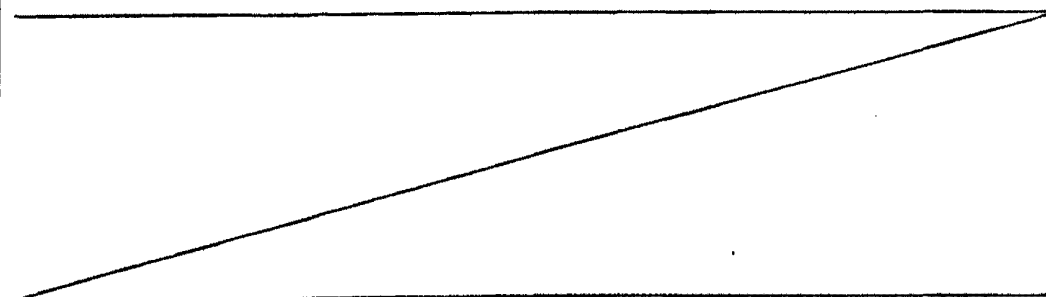
Ensayo completo en continuo utilizando las etapas a) a j) y l) del procedimiento según la invención con extracción de una solución fosfatada uranífera y reciclado de la fase orgánica cargada en ácido dialquilo pirofosfórico de la etapa g) - hacia la extracción de la solución fosfatada uranífera.

20 El balance expuesto en el cuadro ha sido llevado a un caudal de 1 m³.

La fase orgánica inicial tiene la misma composición que la del ejemplo 2 (3 % OPPA, 3 % octanol, 94 % keroseno).

25

30



	Caudal	Composición			Concen- tración
		Uranio	Hierro	Fósforo	
	Solución fosfatada Uranífera.	10 m ³			
5	Fase orgánica cargada en uranio antes de la etapa a)	1 m ³	1,14g/l	0,22g/l	3,60g/l
	Amoniaco utilizado en la etapa a) (gas)	5 m ³			
10	Fase orgánica reciclada de la etapa j) hacia la etapa a)	0,04m ³	6.5g/l	1.5g/l	4.2g/l
	Precipitado procedente de b)	65 kg	0,12%	0,02%	3 %
	Fase orgánica procedente de b)	0,95m ³	1,12g/l	0,22g/l	0,61g/l
	Fase orgánica procedente de c)	0,95m ³	1,02g/l	0,005g/l	0,02g/l
15	Fase orgánica procedente de c) reciclada hacia g)	0,91m ³	0,02g/l	0,005g/l	0,02g/l
	Fase orgánica procedente de c) reciclada hacia j)	0,04m ³	0,02g/l	0,005g/l	0,02g/l
20	Agua añadida a la etapa c)	0,01m ³			
	Precipitado obtenido en la etapa c)	0,01m ³	1,04 kg	0,21kg	1,59 kg
	Amoniaco añadido en d)	0,4m ³			2 N
	Fase acuosa obtenida en la etapa c)	0,4m ³	0,160g/l	0,02 g/l	3 g/l
25	Acido fuerte utilizado en la etapa f) (H ₃ PO ₄)	0,1m ³			30 %
30					

	Caudal	Composición			Concentración
		Uranio	hierro	Fósforo	
5	Ajuste OPPA para compensar pérdidas antes de la reciclación hacia la solución fosfatada uranífera a extraer	2,9%			
10	Fase sólida obtenida en e):				
	- húmedo - seco	30 kg 3 kg	35,2% 6 %	8,9 %	
	Acido introducido en b) (ácido sulfúrico)	0,06m ³			1 N
15	Fase acuosa procedente de j)	0,085m ³	9,3g/l	1,6g/l	1,2g/l
20	<p>Conclusión:</p> <p>Este ejemplo muestra en particular el porcentaje de OPPA que es precipitado selectivamente en forma de sal de amonio mediante la inyección de amonio gaseoso es de 54,2 %.</p> <p>La adición de agua en la etapa c) trae consigo la precipitación de 98,1 % del uranio contenido en la fase orgánica de partida.</p>				
25	<p>Según este ensayo, el uranio es recuperado en forma de "yellow - cake" con un rendimiento del orden del 94 %.</p> <p>Igualmente se comprueba que durante la disolución sulfúrica el 75 % aproximadamente del uranio se encuentra en la fase orgánica y el 25 % aproximadamente en la fase acuosa.</p>				
30	<p>Los ejemplos no limitativos siguientes se refieren a la extracción selectiva del uranio frente al hierro.</p> <p>Método operatorio de los ejemplos:</p>				

Los ensayos son realizados sobre un lote de ácido fosfórico industrial cuyo análisis medio es:

Fluor : 13,7 g/l (el fluor está esencialmente en forma de SiF_4)

5 Sulfatos : 33,1 g/l

Calcio : 0,98 g/l

Aluminio : 3,2 g/l

P_2O_5 : 329 g/l

10 La proporción en uranio y en hierro de la solución se indica en cada uno de los ejemplos.

Los contactos se realizan de la siguiente manera: la fase acuosa y la fase orgánica se introducen en una ampoya a decantar, agitándose las dos fases vigorosamente durante un minuto. Las fases son entonces decantadas durante 15 minutos y después son separadas y partes alícuotas de cada fase son dosificadas.

15 En los ejemplos, el cuadro "agotamiento de la fase acuosa" se refiere a la extracción de una fase acuosa puesta en contacto sucesivamente con varias fases orgánicas recientes mientras que el cuadro "enriquecimiento de la fase orgánica" corresponde al enriquecimiento de una fase orgánica por puestas en contacto sucesivas con fases acuosas recientes.

20 Ejemplo 6

Composición de la fase orgánica:

25 - ácido di-octil pirofosfórico (OPPA): 3 % en peso -
(0,074 M),

- octanol-2 : 3 % en peso

- keroseno : 94 %

Temperatura : 40°C

Agotamiento de la fase acuosa

O A	Fase orgánica		Fase acuosa		
	Uranio mg/l	hierro mg/l	Uranio mg/l	hierro g/l	$\frac{Fe^{2+}}{Fe T}$ %
5			125	12,70	0,96
	1230	325	100	12,69	0,95
	620	535	38	12,64	0,94
	220	660	16	12,57	0,91
10	75	720	9	12,50	0,92
	25	765	6	12,43	0,92
	< 5	810	6	12,34	0,91

Enriquecimiento de la fase orgánica

O A	Fase orgánica		Fase acuosa		
	Uranio mg/l	hierro mg/l	Uranio mg/l	hierro g/l	Fe^{2+} %
15					
	215	655	17	12,37	0,95
	865	440	60	12,72	0,95
20	1240	355	87	12,71	0,95
	1290	335	120	12,70	0,95
	1340	295	120	12,70	0,95
	1240	310	135	12,70	0,95

Ejemplo 7

Composición de la fase orgánica:

- ácido di-octil pirofosfórico (OPPA) : 3 % en peso
- octanol-2 : 3 % en peso
- keroseno : 94 %

Temperatura : 30°C

30

Agotamiento de la fase acuosa

O A	Fase orgánica		Fase acuosa			
	Uranio mg/l	hierro mg/l	Uranio mg/l	hierro g/l	Fe ²⁺ %	
5			127	13,00	0,98	
1/50	1310	370	101	12,99	0,97	
1/10	660	505	35	12,94	0,97	
1/10	230	640	12	12,88	0,96	
10	1/10	65	720	5	12,80	0,96
1/10	20	760	3	12,73	0,96	
1/10	< 5	810	3	12,65	0,96	

Enriquecimiento de la fase orgánica

O A	Fase orgánica		Fase acuosa			
	Uranio mg/l	hierro mg/l	Uranio mg/l	hierro g/l	Fe ²⁺ %	
15	1/2	220	625	17	12,69	0,98
20	1/10	540	395	65	13,02	0,97
1/10	985	320	112	13,01	0,97	
1/10	1170	275	109	13,00	0,97	
1/10	1150	270	129	13,00	0,97	
1/10	1140	260	128	13,00	0,97	

Ejemplo 8

Composición de la fase orgánica:

- ácido di-octil pirofosfórico (OPPA): 3 % en peso
- octanol-2 : 0 %
- keroseno : 97 %

Temperatura: 30°C

Agotamiento de la fase acuosa

O A	Fase orgánica		Fase acuosa			
	Uranio mg/l	hierro mg/l	Uranio mg/l	hierro g/l	Fe ²⁺ %	
5			126	13,60	0,97	
1/50	1670	205	93	13,60	0,97	
1/10	720	525	21	13,54	0,95	
1/10	130	780	8	13,47	0,95	
1/10	20	860	6	13,38	0,96	
10	1/10	< 5	915	5	13,29	0,96
	1/10	< 5	940	5	13,19	0,96

Enriquecimiento de la fase orgánica

O A	Fase orgánica		Fase acuosa			
	Uranio mg/l	hierro mg/l	Uranio mg/l	hierro g/l	Fe ²⁺ %	
15	1/2	235	775	8	13,21	0,97
	1/10	1070	430	42	13,63	0,97
	1/10	1540	315	79	13,61	0,96
20	1/10	1670	260	113	13,61	0,96
	1/10	1770	240	116	13,60	0,96
	1/10	1680	235	135	13,60	0,96

Ejemplo 9

25 Composición de la fase orgánica:

- ácido di-octil pirofosfórico (OPPA): 6 % en peso
- octanol-2 : 3 % en peso
- keroseno : 91 %

Temperatura: 30°C

30

Agotamiento de la fase acuosa

O A	Fase orgánica		Fase acuosa			
	Uranio mg/l	hierro mg/l	Uranio mg/l	hierro g/l	Fe ²⁺ %	
5			112	10,20	1	
1/50	3010	425	52	10,19	1	
1/10	465	1070	5	10,08	1	
1/10	40	1380	1	9,94	1	
1/10	< 5	1420	0	9,80	1	
10	1/10	< 5	1470	0	9,70	1
1/10	< 5	1490	0	9,50	1	

Enriquecimiento de la fase orgánica

O A	Fase orgánica		Fase acuosa			
	Uranio mg/l	hierro mg/l	Uranio mg/l	hierro g/l	Fe ²⁺ %	
15	1/2	205	1170	9	9,61	1
1/10	1100	905	22	10,23	0,98	
1/10	1950	705	27	10,22	0,97	
20	1/10	2580	565	49	10,21	0,96
1/10	3010	495	69	10,21	0,95	
1/10	3380	445	75	10,21	0,95	

Ejemplo 10

25 Los ensayos de extracción han sido realizados con una fase orgánica extractante de composiciones y relaciones diferentes hierro II / Total hierro en la fase acuosa. El ácido fosfórico al 30 % utilizado presenta la misma composición que para los ejemplos 6 a 9. Con:

- Uranio : 120 mg/l

- hierro : 12,8 g/l

La relación O/A es siempre 1/50

El diluyente es keroseno.

5

10

15

20

Composición de la fase orgánica cargada			<u>hierro II</u> Total hierro	Temperatura
OPPA WE %	Octanol-2 WE %	Uranio g/l	%	
6	0	1,32	10	30 °C
6	3	1,12	10	30 °C
12	0	2,44	10	30 °C
12	3	1,88	10	30 °C
12	3	1,76	10	45 °C
12	3	2,41	50	30 °C
12	3	2,15	50	45 °C
6	0	2,70	98	30 °C
6	3	2,30	98	30 °C
12	0	3,97	98	30 °C
12	3	3,40	98	30 °C
12	3	3,11	98	45 °C

25

En conclusión, este ejemplo muestra claramente que es posible extraer completamente el uranio presente en el ácido fosfórico al 30 %, incluso cuando el hierro férrico de este último no está reducido en estado ferroso, utilizando una fase orgánica altamente concentrada que contiene ácido dialquilo pirofosfórico.

30

Segun este ejemplo, se pone claramente de manifiesto que el grado de extracción decrece cuando la concentración en hierro III aumenta y que es posible paliar este inconveniente -

aumentando la concentración de ácido dialquilo pirofosfórico.

La concentración elevada de ácido pirofosfórico puede traer consigo dificultades durante la reextracción. Se puede fácilmente superar estas dificultades diluyendo la fase orgánica antes de la dilución.

5

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.

10

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para recuperar el uranio presente en compuestos fosfatados, por medio de una fase orgánica que contiene un ácido dialquilo pirofosfórico, caracterizado porque la fase orgánica contiene además al menos un mol de un agente de solubilización del alquilo pirofosfato doble de uranio y de amonio por mol de ácido dialquilo pirofosfórico y porque comprende de las etapas siguientes:

- a) se hace burbujear en la fase orgánica previamente cargada en uranio, amoniaco anhidro para precipitar la sal de amonio del ácido dialquilo pirofosfórico en exceso;
- b) se realiza una separación líquido-sólido para separar de la fase orgánica la sal de amonio del ácido dialquilo pirofosfórico precipitado en la etapa a).

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la fase orgánica contiene de dos a cinco moles del agente de solubilización por mol de ácido dialquilo pirofosfórico.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el agente de solubilización se elige en el grupo formado por los alcoholes pesados, los triésteres del ácido fósforico y los óxidos de trialquilfosfina.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el agente de solubilización es octanol-2.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque antes de la etapa a), se somete la fase orgánica cargada en uranio a un secado de modo que su proporción en agua sea inferior a uno por mil.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el secado se realiza con ayuda de un compuesto ele-

gido en el grupo formado por los agentes de deshidratación siguientes:

- sulfato de calcio anhidro;
- cloruro de calcio;
- 5 - alúmina;
- gel de sílice;
- tamiz molecular.

7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la cantidad de amoníaco añadida está comprendida entre dos y cinco moles por mol de ácido dialquilo pirofosfórico en exceso.

8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la separación de la etapa b) es una filtración.

15 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la separación de la etapa b) es un ciclonado.

20 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la separación de la etapa b) es una centrifugación.

25 11.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque comprende a continuación la etapa siguiente:
c) se pone en contacto la fase líquida procedente de la etapa b) con una fase acuosa cuyo volumen está comprendido entre 10 y 0,5% del de la fase orgánica, y después se separa la fase orgánica de las fases acuosa y sólida.

30 12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el volumen de la fase acuosa está comprendido entre 2 y 1 % de la fase orgánica.

13.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 12,

caracterizado porque comprende a continuación la etapa siguiente:

d) se trata las fases acuosa y sólida procedentes de la etapa c) por amoniaco.

5 14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque el pH final después de la adición de amoniaco está comprendido entre 8 y 10.

10 15.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque el pH final después de la adición de amoniaco - está comprendido entre 9 y 10.

15 16.- Procedimiento según las reivindicaciones 13 a 15, caracterizado porque la cantidad de amoniaco añadida está comprendida entre 0,5 y cuatro moles por gramo de fósforo contenido inicialmente en las fases acuosa y sólida procedentes de la etapa c).

17.- Procedimiento según las reivindicaciones 13 a 16, caracterizado porque el amoniaco utilizado en la etapa d) tiene una normalidad comprendida entre 1 y 4 N.

20 18.- Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque el amoniaco utilizado en la etapa d) tiene una normalidad comprendida entre 1,5 y 2,5 N.

25 19.- Procedimiento según las reivindicaciones 13 a 18, caracterizado porque comprende a continuación la etapa siguiente: e) se separa entre sí las fases líquido y sólido presente en la mezcla reaccional obtenida después de la etapa d).

20.- Procedimiento según la rcivindicación 19, caracterizado porque se realiza la etapa e) por centrifugación.

30 21.- Procedimiento según las reivindicaciones 19 y 20, caracterizado porque comprende a continuación las etapas siguientes:

f) se reúne la fase líquida obtenida en la etapa e) y la fase sólida de la etapa b), y después se acidifica la mezcla así obtenida por medio de un ácido mineral fuerte;

5 g) se extrae la mezcla reaccional de la etapa f) por medio de una parte al menos de la fase orgánica procedente de la etapa c) para obtener, de un lado, una fase orgánica cargada en ácido dialquilo pirofosfórico y, de otro, una solución de la sal de amonio del ácido fuerte utilizada en la etapa f).

10 22.- Procedimiento según la reivindicación 21, caracterizado porque el ácido mineral fuerte de la etapa f) es el ácido fosfórico.

23.- Procedimiento según las reivindicaciones 21 y 22, caracterizado porque comprende a continuación las etapas siguientes:

15 h) se redisuelve la fase sólida de la etapa e) por medio de un ácido mineral fuerte;

j) se pone en contacto la mezcla reaccional de la etapa h) con una fase orgánica para reextraer el ácido dialquilo pirofosfórico;

20 k) se trata la fase acuosa residual para recuperar así el hierro, el uranio, los actínidos y las tierras raras.

24.- Procedimiento según la reivindicación 23, caracterizado porque la fase orgánica utilizada en la etapa j) es una fracción de la fase orgánica procedente de la etapa c).

25 25.- Procedimiento según las reivindicaciones 23 y 24, caracterizado porque comprende a continuación la etapa siguiente:

30 l) después del secado, se recicla hacia la etapa a) la fase orgánica cargada en ácido dialquilo pirofosfórico procedente de la etapa j).

26.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 25, caracterizado porque la concentración de la fase orgánica en ácido dialquilo pirofosfórico está comprendida entre 0,1 y 0,4 M.

5 27.- Procedimiento según la reivindicación 26, caracterizado porque la concentración en ácido dialquilo pirofosfórico está comprendida entre 0,15 y 0,25 M.

28.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 27, caracterizado porque la relación O/A durante la etapa a) está comprendida entre 1 y 1/50.

10 29.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 28, caracterizado porque la temperatura de las dos fases acuosa y orgánica durante la etapa a) está comprendida entre 35 y 45°.

15 30.- Procedimiento según la reivindicación 29, caracterizado porque la relación O/A está comprendida entre 1/50 y 1/200.

31.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 30, caracterizado porque la solución fosfatada es reducida antes de la etapa a) de modo que la relación hierro III sobre hierro total es inferior al 2%.

20 32.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente de solubilización es un alcohol pesado.

25 33.- Procedimiento para recuperar el uranio presente en compuestos fosfatados, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 34 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 30 OCT. 1979

COMPAGNIE FRANCAISE DES MINERAIS D'URANIUM

J. M. GOMEZ ACEBO Y NUMAN
Firmado: J. Suarez Diaz