

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 621 463**

51 Int. Cl.:

**C22B 3/38** (2006.01)

**C22B 60/02** (2006.01)

**C01G 43/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.01.2011 PCT/FI2011/050060**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.08.2011 WO11095679**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.01.2011 E 11739438 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.03.2017 EP 2531626**

54 Título: **Procedimiento de extracción de uranio**

30 Prioridad:

**02.02.2010 FI 20100033**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**04.07.2017**

73 Titular/es:

**OUTOTEC OYJ (100.0%)  
Rauhalanpuisto 9  
02230 Espoo , FI**

72 Inventor/es:

**NYMAN, BROR;  
PAATERO, ERKKI;  
HULTHOLM, STIG-ERIK y  
EKMAN, EERO**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 621 463 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de extracción de uranio

**Campo de la invención**

5 La invención se refiere a un método y aparato para recuperar uranio de forma selectiva a partir de una disolución acuosa basada en sulfato, en que el contenido de uranio es bajo, y en que hay otros metales además de uranio.

**Fundamento de la invención**

10 La mayoría de los procedimientos de recuperación de uranio se enfocan al enriquecimiento de mineral que porta uranio, por lo que la concentración de uranio de la disolución en que se lixivia está generalmente en la región de unos pocos gramos por litro. La disolución de lixiviado está basada normalmente en sulfato aunque también se ha usado lixiviado alcalino. Debido a la creciente demanda de uranio en el mundo, cada vez más los minerales en que  
15 que el uranio no es el metal principal sino solo un producto secundario que aparece en pequeñas concentraciones se han tenido que usar como la fuente de materia prima. Estos tipos de fuentes de materia prima son en particular disoluciones que se dan en las industrias de ácido fosfórico, cobre y metales de tierras raras además de los efluentes de minas de esquisto bituminoso. Las concentraciones en estas disoluciones pueden incluso ser menores  
20 que 20 ppm. En tales casos las razones para la recuperación de uranio pueden ser también requisitos medioambientales. La recuperación de uranio a partir de dicha disolución es técnicamente y económicamente más exigente, porque los costes del procedimiento de recuperación no deben volverse demasiado grandes en relación con el valor del producto generado.

25 La extracción con disolvente se adaptó primero para la recuperación de uranio a gran escala a mediados de los 1950 usando un extractante que incluye el ingrediente bis(2-etilhexil)fosfato (núm. CAS 298-07-7). Este reactivo se denomina a menudo en la bibliografía por el nombre de ácido di(2-etilhexil)fosfórico o por la abreviatura D2EHPA. Sin embargo, bastante rápidamente el uso de extractantes basados en aminas terciarias se volvió más común. La razón para la popularidad de las aminas fue particularmente el hecho de que se encontró que tienen mejor selectividad con respecto a ciertas impurezas como hierro férrico y metales de tierras raras. Hoy en día la mayoría  
30 de las nuevas plantas usan aminas terciarias. Por otro lado, D2EHPA tiene numerosas aplicaciones distintas, por ejemplo, en la hidrometalurgia del zinc, cobalto y níquel. Las ventajas de D2EHPA sobre las aminas terciarias son su precio significativamente menor, el hecho de que es un extractante más poderoso y que es más seguro para el medioambiente.

35 En las plantas de extracción de uranio conocidas por usar el reactivo de extracción D2EHPA, la recuperación de uranio generalmente se da con una disolución acuosa de carbonato de sodio o de amonio. El D2EHPA saponifica en la separación y una tercera fase líquida se forma entre el disolvente orgánico y la fase acuosa, que puede evitarse con una sustancia de superficie activa no iónica adecuada, es decir, un agente de modificación. Los alcoholes de cadena larga entre otras cosas se han usado en los procedimientos de uranio, ya que tienen fosfatos de alquilo, fosfonatos de alquilo y óxidos de alquilfosfina. La patente de EE.UU. 2.859.094 describe la extracción de uranio que  
40 tiene lugar a partir de una disolución acuosa de ácido sulfúrico, en que la concentración de ácido sulfúrico es 1,5 M y la del uranio alrededor de 1 g/L. Como se indica en la patente, los agentes de modificación enumerados anteriormente tienen un efecto sinérgico beneficioso en la relación de distribución del uranio. Un compuesto de organofósforo preferido mencionado es óxido de tributilfosfina.

45 Una disolución que contiene uranio a menudo incluye también otros metales como hierro, aluminio, vanadio, molibdeno, manganeso, níquel y metales de tierras raras. El procedimiento de extracción debe construirse de manera que tan poco de las sustancias indeseables como sea posible se extraiga junto con el uranio.

50 El artículo por El-Nadi et al: "Sulphide precipitation of Iron and its Effects on the Extraction of Uranium from Phosphoric Acid Medium", The Japan Society of Nuclear and Radiochemical Sciences, publicado en internet el 23/06/2004, describe la lixiviación basada en ácido fosfórico en que el hierro se precipita a partir de una disolución acuosa que porta uranio por medio de sulfuro sódico antes de enviarse la disolución a la extracción. La concentración de ácido fosfórico de la disolución acuosa es 5M, es decir, alrededor de 490 g/l. El extractante es D2EHPA y el agente de modificación es óxido de trioctilfosfina de cadena lineal, TOPO, que se produce por ejemplo bajo el nombre comercial CYANEX 921, y tiene un punto de fusión de 47-52°C. La precipitación de hierro trivalente a partir de la disolución acuosa se ha realizado añadiendo sulfuro sódico sólido a la disolución mientras se mezcla de forma simultánea, de manera que el hierro se precipita como sulfuro de hierro y, además, se forma también azufre elemental. Después de esto la disolución se espesa y se filtra para eliminar los sólidos y solo entonces la disolución se envía a la extracción.

55 Dos casos de extracción de uranio llevados a cabo en Colorado se describen en las páginas 510-511 del libro de Ritcey, G.M.: "Solvent Extraction" vol. 2, Ottawa, Canadá, 2006. Climax Uranium ha usado un procedimiento en que se recupera el uranio a partir de una disolución que contiene ácido sulfúrico por extracción, en que el extractante es D2EHPA, el agente de modificación fosfato de tributilo y el disolvente queroseno. Antes de la extracción el hierro en la disolución se reduce a divalente, de manera que no se extrae con el uranio. El uranio se recuperó con carbonato sódico, después de lo cual la disolución se aciduló con ácido sulfúrico y el uranio precipitó por medio de amoniaco.

Cotter Corporation ha usado un procedimiento en que el extractante es también D2EHPA y el agente de modificación isodecanol. En la extracción, el uranio se separa del cobalto y níquel en cuatro pasos de extracción. La separación se realiza en tres pasos por medio de carbonato sódico.

5 La patente de EE.UU. 4.002.716 describe un método de precipitación de sulfuro de separación de uranio de otros iones metálicos por extracción con disolvente.

### 25 Propósito de la invención

10 En todos los procedimientos descritos anteriormente, hay al menos tres pasos de extracción, porque particularmente en la extracción basada en amina es típico que incluyan varios pasos de extracción. Donde está implicada la recuperación de uranio a partir de disoluciones muy diluidas, el propósito sería llevar a cabo la recuperación de la forma más económica posible, es decir, con aparatos sencillos. El propósito de la invención es presentar un método que permita la recuperación selectiva de uranio a partir de una disolución que contiene solo pequeñas cantidades de uranio, aunque considerablemente más hierro.

### Compendio de la invención

Las características esenciales de la invención serán evidentes en las reivindicaciones añadidas.

15 La invención se refiere a un método para la recuperación selectiva de uranio a partir de su disolución acuosa ácida basada en sulfato que contiene hierro y otros metales por medio de extracción de disolvente, en que el extractante de la disolución de extracción orgánica usado es bis(2-etilhexil)fosfato y un óxido de trialkilfosfina ramificado líquido es el agente de modificación. Es típico del método que la concentración de uranio en la disolución de alimentación sea menor que 50 mg/l y se introduce un agente reductor en la disolución acuosa y/o de extracción para evitar la permanente oxidación del hierro a trivalente. La etapa de extracción se lleva a cabo en una o dos etapas de extracción y la disolución de extracción orgánica que sale del paso de extracción final, que está cargada con uranio, se envía a un tanque de almacenaje, donde la disolución de extracción se divide en la primera parte de la disolución de extracción y la segunda parte. La primera parte de la disolución de extracción se recicla antes de la etapa de depuración de vuelta a la etapa de extracción para elevar la relación de moles de uranio/extractante (U/D2EHPA) y la segunda parte de la disolución de extracción se envía a la etapa de depuración.

Es característico del método que la cantidad de extractante en la disolución de extracción orgánica sea 2-7% en volumen y la cantidad de agente de modificación sea 1-6% en volumen.

30 Según una realización preferida de la invención, el agente reductor introducido en la disolución acuosa y/o de extracción es sulfuro de hidrógeno gaseoso. Según otra realización, el agente reductor se introduce en la disolución acuosa y/o de extracción es dióxido de azufre gaseoso.

Según una realización preferida, el gas inerte se envía a la disolución de extracción. El gas inerte es por ejemplo nitrógeno o dióxido de carbono.

Según una realización preferida, los pasos de extracción y el tanque de almacenaje están equipados con una trampa de agua para evitar que el gas que contiene oxígeno se meta en el aparato.

35 Según una realización preferida de la invención, la primera parte de la disolución de extracción a reciclar de vuelta a la extracción junto con la circulación interna constituye el 70-99% de la cantidad total de la disolución de extracción.

40 Es característico del método de acuerdo con la invención que la segunda parte de la disolución de extracción que sale del tanque de almacenaje se envíe al primer paso de la etapa de depuración en tres pasos, en que se depura con una disolución acuosa con una concentración de ácido sulfúrico de 40-250 g/l, después de lo cual la segunda disolución de extracción se divide en la tercera y cuarta disoluciones de extracción, por lo cual la tercera disolución de extracción, que asciende a 70-90% de la segunda parte de la disolución de extracción enviada al primer paso de depuración, se recicla a la etapa de extracción. La cuarta parte de la disolución de extracción se envía preferiblemente al segundo paso de depuración, en que la depuración se realiza con una disolución acuosa que contiene ácido sulfúrico y después del segundo paso de depuración, la cuarta parte de la disolución de extracción se envía al tercer paso de depuración.

50 Según otra realización de la invención, la segunda parte de la disolución de extracción que sale del tanque de almacenaje se envía al primer y segundo pasos de la etapa de depuración en tres pasos; en la primera etapa de la extracción la segunda disolución de extracción se depura con una disolución acuosa con una concentración de ácido sulfúrico de 40-250 g/l, y posteriormente la segunda disolución de extracción se envía al segundo paso de depuración; después del segundo paso de depuración la segunda disolución de extracción se divide en la tercera y cuarta disoluciones de extracción, por lo que la tercera disolución de extracción, que asciende al 70-90% de la segunda parte de la disolución de extracción enviada al primer paso de depuración, se recicla a la etapa de extracción y la cuarta disolución de extracción se alimenta al tercer paso de depuración.

Según una realización preferida de la invención, la concentración de ácido sulfúrico de la disolución acuosa en el segundo paso de depuración es 40-250 g/l. Según otra realización de la invención, la concentración de ácido de la disolución acuosa en el segundo paso de depuración es 250-400 g/l.

5 Es característico del método de acuerdo con la invención que el tiempo de residencia de la disolución en el primer paso de depuración sea 5-20 min y en el segundo paso de depuración el tiempo de residencia es al menos tres veces que para el primer paso de depuración.

Según una realización preferida de la invención, la disolución acuosa del tercer paso de depuración es agua pura.

10 En una aplicación del método, las disoluciones acuosas de los pasos de depuración se envían después de la depuración a la disolución de alimentación entrando en la etapa de extracción. En una aplicación adicional del método, la cantidad de disolución acuosa enviada a los pasos de depuración de la etapa de depuración es 10-20% de la cantidad correspondiente de disolución de extracción enviada al paso.

Es típico del método de acuerdo con la invención que en los pasos de depuración la disolución acuosa se mantenga continua y la disolución de extracción en gotas.

15 En una aplicación del método, después del tercer paso de depuración la cuarta disolución de extracción se envía a separación, en que el uranio se transfiere de la disolución de extracción a una disolución acuosa de carbonato sódico, a partir de la cual se precipita.

20 En otra aplicación del método, después del tercer paso de depuración la cuarta disolución de extracción se envía a separación, en que el uranio se transfiere de la disolución de extracción a la disolución acuosa de carbonato sódico y se envía a una segunda etapa de extracción que opera en un circuito de extracción separado. El número de pasos de extracción en la segunda etapa de extracción es típicamente 2-3, después de lo cual la disolución acuosa agotada en uranio se recicla para combinarse con la disolución de alimentación de la primera etapa de extracción, la disolución de extracción cargada con uranio se envía a separación sin una etapa de depuración, y la disolución acuosa que sale de la separación se envía a la precipitación de uranio.

#### Lista de dibujos

25 La Figura 1 presenta un diagrama de flujo de un método de acuerdo con la invención,

La Figura 2 es una representación gráfica de la extracción con disolvente de uranio, hierro y aluminio en una disolución de extracción orgánica como una función del tiempo en el caso del ejemplo 1,

La Figura 3 es una representación gráfica de la extracción con disolvente de uranio, hierro y aluminio en una disolución de extracción orgánica como una función del tiempo en el caso del ejemplo 2,

30 La Figura 4 es una representación gráfica de la eliminación de hierro en una disolución acuosa en la etapa de depuración de la disolución de extracción orgánica como una función del tiempo, y

La Figura 5 es una representación gráfica de la eliminación de aluminio en una disolución acuosa en la etapa de depuración de la disolución de extracción orgánica como una función del tiempo.

#### Descripción detallada de la invención

35 La invención se refiere a un método para la recuperación selectiva de uranio por extracción con disolvente a partir de una disolución acuosa basada en sulfato que lo contiene, en que el contenido de uranio es bajo. El método es especialmente adecuado para disoluciones en que además de uranio hay también otros metales, tales como hierro, aluminio, manganeso, níquel y cobre, en cantidades considerablemente mayores que el uranio. Una concentración baja de uranio típica es menos que 50 mg/l. El extractante usado preferiblemente en la disolución de extracción orgánica es bis(2-etilhexil)fosfato (D2EHPA), el agente de modificación óxido de trialquilfosfina ramificado líquido y el disolvente un disolvente hidrocarbonado alifático, tal como queroseno por ejemplo. Una marca comercial de óxido de trialquilfosfina líquido es CYANEX 923. Una combinación preferida es un extractante al 3,5% en volumen y agente de modificación de 2,2% en volumen, aunque la cantidad de extractante puede variar por ejemplo en la región de 2-7% en volumen y la cantidad de agente de modificación en la región de 1-6% en volumen. Todos los demás porcentajes que aparecen en el texto de debajo se refieren también a porcentajes en volumen. Se encontró en la investigación que esta combinación permite un alto grado de carga de uranio en la disolución de extracción, es decir, la relación molar entre el uranio y el extractante U/D2EHPA se ajusta para ser mayor que 0,06. Además una alta relación de distribución de uranio, es decir por encima de 1000, es característica de la combinación.

50 Una disolución acuosa diluida que contiene uranio se forma normalmente en conjunto con la recuperación de algún otro metal valioso, y los concentrados a lixiviar también contienen hierro además de al menos un metal valioso, tal como níquel o cobre. Otra fuente de disoluciones diluidas es ciertos efluentes, en que la cantidad de otros metales es baja. Como se menciona anteriormente, la extracción de hierro junto con el uranio puede evitarse cuando se opera en condiciones en que el hierro en disolución acuosa está principalmente en forma divalente o se reduce a divalente antes de la extracción. No se describe en detalle en la técnica anterior como se lleva a cabo la reducción.

Se ha encontrado actualmente que un agente reductor tiene que estar presente en el procedimiento de extracción actual, evitando la oxidación permanente del hierro a trivalente. En algunos casos puede haber un agente reductor en la disolución acuosa antes de la extracción, pero si no hay, el agente reductor se introduce o bien en la disolución de alimentación para la extracción o en la disolución orgánica. Un agente reductor preferido es sulfuro de hidrógeno, H<sub>2</sub>S. El dióxido de azufre, SO<sub>2</sub>, también es un posible agente reductor. El pH de la disolución acuosa que entra en la extracción es preferiblemente de alrededor de 0,5-2,5, es decir, hay además un poco de ácido sulfúrico en la disolución. El cobre, níquel, magnesio y manganeso no se extraen en las condiciones de extracción del uranio.

Es ventajoso diseñar la extracción de manera que la disolución acuosa pueda ser también una fase continua especialmente cuando el contenido en sólidos de la disolución de alimentación es bajo, preferiblemente por debajo de 50 mg/L. Si, en la extracción, la disolución acuosa agotada en uranio contiene otros metales valiosos, la disolución acuosa se envía a la recuperación de estos metales después de la extracción. En los ensayos realizados se encontró que la etapa de extracción es efectiva, incluso si no contiene más de un único paso de extracción, porque la disolución de extracción se recicla para elevar su contenido en uranio antes de enviarse a la separación. La transferencia de uranio a la disolución de extracción orgánica se ha encontrado que está por encima de 90% incluso en una única etapa. Sin embargo, la etapa de extracción de acuerdo con la invención puede contener uno o dos pasos de extracción.

El método de acuerdo con la invención se describe también por medio del diagrama de flujo 1 adjunto, en que la etapa de extracción comprende dos pasos, E1 y E2. La disolución acuosa se representa por una línea sólida y la disolución orgánica por una línea discontinua. Está claro para los profesionales del campo que si la extracción se da en dos pasos, entonces la disolución acuosa (alimentación) se alimenta generalmente desde el primer paso al segundo y la primera disolución de extracción al segundo paso y después al primero. Sin embargo, la invención no está restringida solo a estos métodos de alimentación. El paso de extracción incluye un contactor de bomba, mezcladores y un sedimentador o sección de sedimentación. La disolución de extracción orgánica se recicla también de forma convencional como una circulación interna de disolución de extracción dentro del paso de extracción desde la sección de sedimentación a la sección de mezcla del mismo paso, que se muestra también en el diagrama. La circulación interna de la disolución de extracción en el primer paso de extracción E1 es alrededor de 40-60% y en el segundo paso E2, 70-90%.

Una característica del método de acuerdo con la invención es el hecho de que la mayoría de la disolución de extracción se recicla en un circuito formado por la etapa de extracción y el tanque de almacenaje y justo una pequeña parte de la disolución de extracción cargada se envía a depuración y separación.

La disolución de extracción orgánica cargada de uranio LO que sale de la extracción se envía al tanque de almacenaje. Desde el tanque de almacenaje la disolución de extracción se envía adelante en dos corrientes separadas. La primera parte de la disolución de extracción, LO1, se recicla desde el tanque de almacenaje de vuelta a la sección de mezcla de extracción, en el caso de la figura al segundo paso de extracción E2, de manera que la disolución de extracción se carga en términos de uranio como un resultado de reciclarse, es decir, se eleva su grado de carga. La primera parte de la disolución de extracción LO1 puede además reciclarse parcialmente al primer paso de extracción E1. La primera parte de la disolución de extracción es mucho mayor que la segunda. La cantidad reciclada es 70-99% de la disolución de extracción total, así que también incluye una circulación interna. Con esta disposición el grado de carga del paso de extracción E2 puede hacerse menor que el grado de carga de la disolución de extracción en el paso de extracción E1.

Es ventajoso para el método que la disolución de extracción y los metales disueltos en ella no sean capaces en ninguna etapa de oxidarse y por lo tanto se alimenta un gas inerte en la disolución de extracción en circulación. El gas puede ser por ejemplo nitrógeno, que se burbujea a través de la disolución de extracción en el tanque de almacenaje o en cualquier otro punto adecuado. Otro gas inerte útil es dióxido de carbono, que se forma en la separación. Debido a la alimentación de gas, el tanque de almacenaje y el aparato de la etapa de extracción están equipados con una cobertura y trampa de agua para evitar que los gases que contienen oxígeno entren en el equipo y el gas inerte salga del procedimiento.

La segunda parte de la disolución de extracción, LO2, que asciende a alrededor de 1-30% de la disolución de extracción orgánica total, se envía a la etapa de depuración. Es preferible realizar la etapa de depuración en varios pasos, de los que los dos primeros son limpiezas ácidas. Las impurezas unidas a la disolución de extracción orgánica, tal como hierro, aluminio y vanadio, se limpian de ella por medio de la depuración con una disolución acuosa ácida. El aparato de cada paso de depuración consiste en una sección de mezcla y una sección de sedimentación. La concentración de ácido sulfúrico de la disolución acuosa en el primer paso de depuración es alrededor de 40-250 g/l, por lo que las impurezas pueden limpiarse mayoritariamente de la disolución de extracción. Los ensayos realizados mostraron que tan pronto como después del primer paso de depuración, el 93% del hierro se había limpiado.

También es típico del método de acuerdo con la invención que la disolución de extracción orgánica que sale del primer paso de depuración S1 se divide adicionalmente en dos partes, en otras palabras, la tercera parte de la disolución de extracción LO3 y la cuarta parte de la disolución de extracción LO4. La tercera parte de la disolución de extracción, LO3, se recicla de vuelta a la sección de mezcla del paso de extracción E1. La cuarta disolución de

extracción LO4 se envía al segundo paso de depuración S2. La cantidad de la tercera disolución de extracción LO3 es alrededor de 70-90% de la segunda disolución de extracción enviada a la depuración y alrededor de 3-10% de la cantidad total de disolución de extracción. Como se indica anteriormente, la tercera disolución de extracción LO3 enviada de vuelta a la circulación es bastante pura con respecto al hierro.

- 5 Según una alternativa distinta de la invención (no mostrada), la segunda disolución de extracción LO2 se envía en su totalidad al segundo paso de depuración S2 y se divide en la tercera disolución de extracción LO3 y la cuarta disolución de extracción LO4 solo después del segundo paso de depuración.

10 La concentración de ácido sulfúrico de la disolución acuosa en el segundo paso de depuración S2 puede mantenerse al mismo nivel que en el primer paso de depuración, o puede ser mayor que el primero, de manera que está en la región de 250-400 g/l. Es ventajoso, sin embargo, que ambos pasos de depuración se realicen a una concentración de ácido sulfúrico tan diluida como sea posible (40-200 g/l), porque de esta forma la pérdida de extractante como resultado de las reacciones de hidrólisis se minimiza. Es ventajoso construir aparatos para el primer y segundo pasos de depuración del mismo tamaño, de manera que el tiempo de residencia de la disolución de extracción en el segundo paso de depuración sea correspondientemente largo, porque la cantidad de disolución de extracción LO4 que entra en este paso es solo de 10-30% de la cantidad que entra en el primer paso. Preferiblemente el tiempo de residencia en el primer paso de depuración es 5-20 min y en el segundo paso de depuración al menos tres veces tanto como en el primero. La disolución acuosa en cada paso de depuración se recicla para combinarse con la disolución de alimentación que entra en el primer paso de extracción o a alguna otra etapa de procedimiento antes de la extracción.

20 Solo la cuarta disolución de extracción LO4 se alimenta en el tercer paso de depuración S3. La depuración tiene lugar con agua pura, así que es principalmente una limpieza física de la disolución de extracción. En particular, es típico de los pasos de depuración ácida que incluso aunque la cantidad de disolución acuosa sea solo alrededor de 10-20% de la cantidad de disolución de extracción que entra en el paso, aún así las condiciones de mezcla de los pasos de depuración se disponen preferiblemente de manera que la disolución de extracción orgánica está en gotas y la disolución acuosa es continua. Esta disposición asegura las condiciones en que la depuración de la disolución de extracción de las impurezas es efectiva. Después del segundo paso de depuración S2, el 98-99% del hierro en la cuarta disolución de extracción LO4 habrá sido eliminado.

30 La cuarta parte de la parte de disolución de extracción, LO4, que se ha purificado en los pasos de purificación, se envía a la etapa de separación, que se realiza preferiblemente en dos pasos: ST1 y ST2. Es típico del método que la cantidad de disolución de extracción enviada a la separación y de ahí al segundo paso de extracción E2 esté en la región de 0,5-10% de la cantidad total de disolución de extracción que está circulando en los pasos de extracción. De esta forma un alto grado de carga de uranio se mantiene en la disolución de extracción y la cantidad de impurezas extraídas en ella permanece bajo. La disolución acuosa usada en la separación es una disolución de carbonato sódico, en que la concentración de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  está en la región de 100-200 g/l. Después de la separación, la disolución de extracción agotada en uranio es alcalina, de manera que es muy reactiva con otros metales en comparación con el uranio. Por esta razón, la disolución de extracción se somete a acidulado con una disolución de ácido sulfúrico antes de enviarse de nuevo al tanque de almacenaje, del que se devuelve al circuito de extracción.

40 La disolución acuosa que porta carbonato sódico y que contiene uranio, en que la cantidad de uranio está generalmente por encima de mil veces la de la disolución de alimentación enviada a extracción, se lleva a la etapa de precipitado de uranio. El precipitado tiene lugar en múltiples etapas mediante un método conocido por medio de agentes de precipitado adecuados tales como hidróxido sódico y peróxido de hidrógeno, y da por resultado un producto comercial que se conoce como torta amarilla.

45 En algunos casos es ventajoso realizar una segunda etapa de extracción en la disolución acuosa cargada con uranio que sale de la separación (no mostrado en detalle en el dibujo). En este suceso se usa un circuito de disolución de extracción separado y la extracción se realiza por ejemplo en dos o tres etapas. Como la disolución acuosa que porta uranio que sales de la separación como se describe anteriormente es alcalina, debería acidularse también preferiblemente a un valor de pH de menos de 3 antes de que la disolución se envíe a la segunda etapa de extracción. La segunda etapa de extracción no necesita la clase de pasos de depuración descritas en conexión con la primera extracción, porque el uranio, que se extrae fuertemente, evita que otras impurezas que puedan aparecer aún potencialmente en la disolución acuosa se extraigan en la disolución orgánica. Es preferible usar la misma combinación de extractante y agente de modificación para la disolución de extracción como en la primera etapa de extracción, con la cantidad de extractante siendo de alrededor de 5-15% y la del agente de modificación 3-10%. La extracción y la separación se realizan como extracción contracorriente por un método conocido. Es ventajoso reciclar la disolución acuosa agotada en uranio que sale de la extracción para combinarse con la disolución de alimentación de la primera etapa de extracción, y la disolución acuosa cargada con uranio que sale de la separación se envía a la precipitación de uranio. El propósito de la segunda etapa de extracción es elevar el contenido en uranio y el grado de pureza de la disolución acuosa más antes de que el uranio se precipite de ella. Obviamente el aparato de la segunda etapa de extracción es mucho menor que el de la primera etapa de extracción.

## Ejemplos

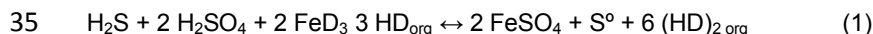
### Ejemplo 1

5 La disolución de alimentación que porta uranio (disolución acuosa) tenía una concentración de uranio de 12,4 mg/l, una concentración de hierro de 14,3 g/l, una concentración de aluminio de 1,9 g/l, una concentración de níquel de 1,3 g/l y una concentración de sulfato de 58 g/l. La disolución contiene también una cantidad de ácido sulfúrico que corresponde a un valor de pH de 1,5, varios gramos de magnesio y manganeso por litro, además de decenas de miligramos de sulfuro de hidrógeno por litro. La disolución de extracción era una disolución orgánica con base de queroseno, en la que la cantidad de extractante (D2EHPA) era 5,0% en volumen y el agente de modificación (CYANEX 923) 3,0% en volumen.

10 El método de acuerdo con la invención se estudió en una etapa de extracción, que consistió en un paso de extracción. La sección de mezcla del paso de extracción comprendía dos mezcladores equipados con mezcladores de aspa, que tenían un volumen de 1 litro. La disolución de alimentación y la disolución de extracción se mezclaron juntas en el primer mezclador, y la mezcla de la dispersión que se formó continuó en el segundo mezclador. La dispersión se envió del segundo mezclador a la sección de sedimentación del paso de extracción para la sedimentación. El caudal de la disolución de alimentación era 18 l/h y el caudal de la disolución de extracción era 12 l/h. La temperatura de la disolución se ajustó para que fuera 40°C.

20 Para demostrar las características de la invención, el uranio se extrajo en una cantidad restringida de la disolución de extracción, 5,0 l, circulando esta cantidad por medio de la etapa de extracción durante un periodo de 48 h. De forma simultánea, sin embargo, la disolución de alimentación fresca se envió a la etapa de extracción todo el tiempo de manera que durante el periodo de tiempo 864 l de disolución de alimentación fluyeron a través de la etapa de extracción. Durante las primeras seis horas no se alimentó gas de protección bajo la cubierta del primer mezclador pero el segundo mezclador y el sedimentador se cerraron y el nitrógeno se alimentó en ellos por debajo de la cubierta. Después de seis horas, el nitrógeno se alimentó también bajo la cubierta del primer mezclador como gas de protección.

25 Debido al sulfuro de hidrógeno alimentado en la disolución de alimentación, el hierro en la disolución estaba principalmente en forma divalente, que no se extrajo. Sin embargo, como resultado del oxígeno en el aire, se oxidó parcialmente a trivalente, con lo cual se extrajo en la disolución de extracción. La representación gráfica en la Figura 2 muestra que durante las primeras seis horas del periodo de tiempo, la concentración de hierro de la disolución de extracción había subido a un valor de 800 mg/l, que corresponde a aproximadamente el 60% de la capacidad de extracción de la disolución de extracción en cuestión. Cuando se evitó que el oxígeno entrara al primer mezclador también por medio de gas de protección y un agente reductor, en este caso sulfuro de hidrógeno, se envió a la disolución de alimentación, se observó que estas acciones permitieron que se parase la extracción de hierro, y que la cantidad de hierro que se había acumulado se descargara de la disolución de extracción. La reacción de reducción de hierro también necesita la adición de ácido sulfúrico a la disolución:



En la fórmula D representa el extractante disociado D2EHPA, HD el reactivo en forma ácida, y (HD)<sub>2</sub> representa el dímero reactivo D2EHPA.

40 La Figura 2 también muestra que la combinación de extractante y agente de modificación funciona con éxito, ya que el contenido de uranio de la disolución de extracción sube a lo largo del periodo entero de ensayo, incluso aunque la concentración de extractante en la disolución de extracción sea baja. En la reacción del agente de modificación se genera ácido sulfúrico en la disolución, que según la fórmula 1, se necesita también para evitar la extracción permanente de hierro como se indica anteriormente. Como se muestra adicionalmente en la Figura 2, la extracción de aluminio también permanece a un bajo nivel. Puede afirmarse que la disposición de acuerdo con la invención permite la extracción selectiva de uranio a partir de una disolución que también contiene otros metales.

### 45 Ejemplo 2

La configuración del equipo en este ejemplo fue de la misma clase que en el ejemplo 1, como fueron las concentraciones de metal de la disolución de alimentación. La concentración de D2EHPA de la disolución de extracción fue menor que en el ejemplo 1, al 2,0% en volumen y la concentración de agente de modificación fue 1,3% en volumen. La duración del periodo de ensayo fue 96 h.

50 La Figura 3 muestra una representación gráfica de la extracción de uranio, hierro y aluminio en una disolución de extracción. El contenido en uranio en la disolución de extracción sube uniformemente a lo largo del periodo de ensayo, aunque después de seis horas la concentración de hierro permanece en la región de 400 mg/l y la concentración de aluminio alrededor de 40 mg/l. En este periodo de ensayo también, el uso de un gas de protección y una disolución de alimentación que contiene sulfuro de hidrógeno provocan que la extracción permanente de hierro pare e incluso disminuya ya que el grado de carga de uranio sube por encima de la relación molar de uranio/D2EHPA de 0,06.

Ejemplo 3

El ejemplo describe la depuración de hierro y aluminio a partir de disolución de extracción que porta uranio. La disolución de extracción usada es una disolución rica en uranio formada de acuerdo con el ejemplo 1.

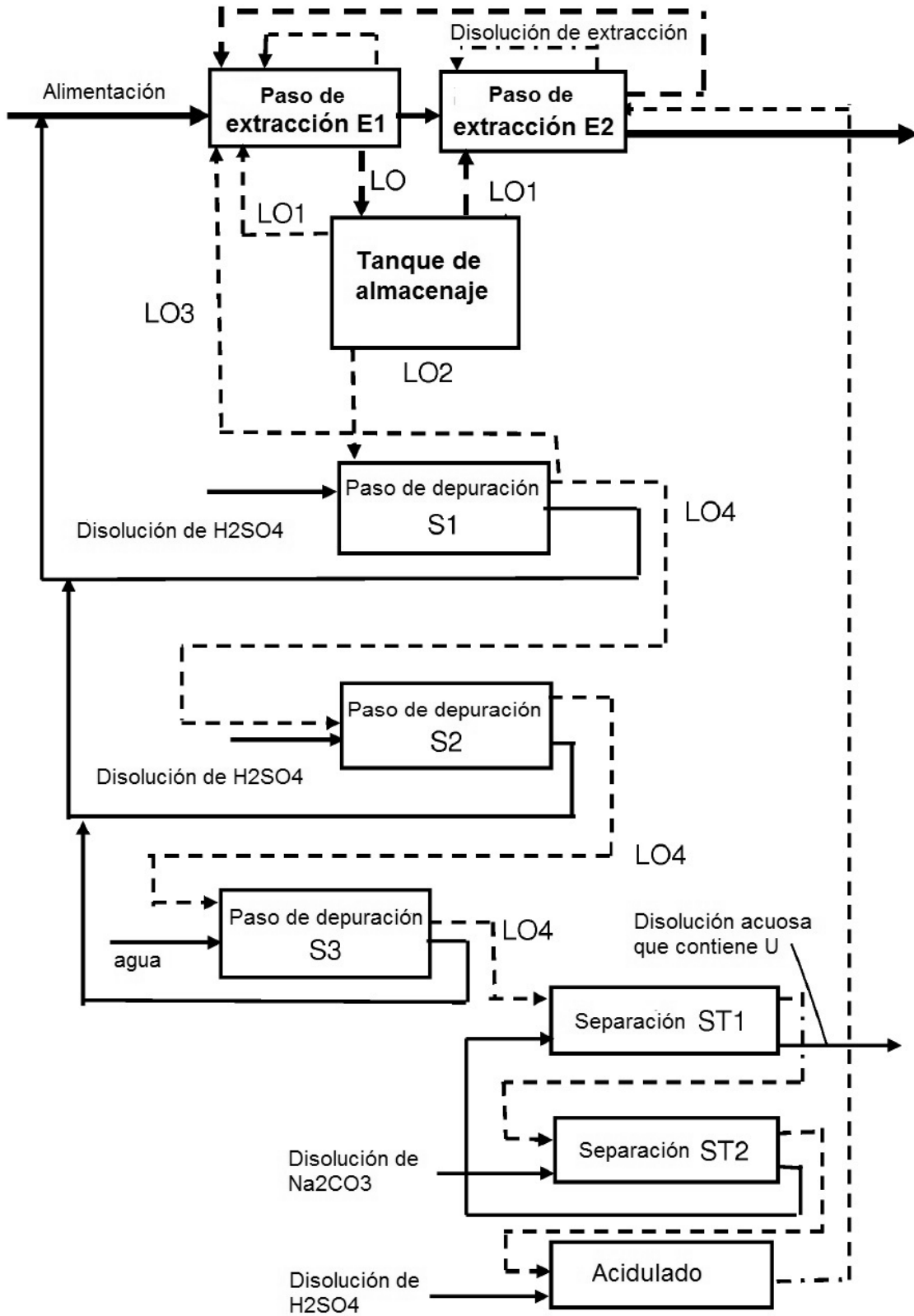
- 5 Los diagramas en la Figura 4 describen la eliminación de hierro en la depuración ácida desde una disolución de extracción en una disolución acuosa como una función del tiempo y los diagramas en la Figura 5 describen la eliminación de aluminio desde una disolución de extracción como una función del tiempo. En cada figura la depuración del hierro o aluminio se presenta para disoluciones de depuración con diferentes concentraciones de ácido. La concentración de ácido sulfúrico en la disolución acuosa en los ensayos fue 50, 100, 150 o 200 g/l cuando la temperatura es 40°C, y 150 g/l a 50°C.
- 10 Los diagramas en las Figuras 4 y 5 muestran que tanto el hierro como el aluminio pueden depurarse bien a partir de una disolución de extracción orgánica por medio de una disolución acuosa que contiene ácido sulfúrico. Por lo tanto de acuerdo con la invención se puede activar la disolución de extracción, es decir, eliminar el hierro extraído en ella y enviarlo parcialmente de vuelta a la etapa de extracción y parcialmente a la separación, donde el uranio en la disolución de extracción se transfiere en una segunda disolución acuosa para recuperar más. La disolución de extracción agotada en uranio se envía de vuelta a la etapa de extracción.
- 15



## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para la recuperación selectiva de uranio a partir de una disolución acuosa ácida con base de sulfato de uranio que contiene hierro y otros metales por medio de extracción con disolvente, en que el extractante usado en una disolución de extracción orgánica es bis(2-etilhexil)fosfato y un óxido de trialquilfosfina ramificado líquido es el agente de modificación, caracterizado por que la concentración de uranio en la disolución de alimentación es menor que 50 mg/l y un agente de reducción se introduce en una disolución acuosa y/o de extracción para evitar la oxidación permanente de hierro a trivalente; una etapa de extracción se realiza en un solo paso o dos pasos de extracción (E1, E2) y la disolución de extracción orgánica cargada de uranio (LO) que sale de una etapa de extracción final (E1) se envía a un tanque de almacenaje, en que la disolución de extracción cargada con uranio se divide en una primera parte de la disolución de extracción (LO1) y una segunda parte de la disolución de extracción (LO2); la primera parte de la disolución de extracción (LO1) se recicla antes de una etapa de depuración de vuelta a la etapa de extracción para subir la relación de uranio/extractante (U/D2EHPA) y la segunda parte de la disolución de extracción (LO2) se envía a una etapa de depuración.
- 15 2. Un método según la reivindicación 1, caracterizado por que la cantidad de extractante en la disolución de extracción orgánica es 2-7% en volumen y la cantidad de agente de modificación 1-6% en volumen.
3. Un método según la reivindicación 1, caracterizado por que el agente reductor introducido en la disolución acuosa y/o de extracción es sulfuro de hidrógeno gaseoso.
4. Un método según la reivindicación 1, caracterizado por que el agente reductor introducido en la disolución acuosa y/o de extracción es dióxido de azufre gaseoso.
- 20 5. Un método según la reivindicación 1, caracterizado por que un gas inerte se envía a la disolución de extracción.
6. Un método según la reivindicación 5, caracterizado por que el gas inerte es nitrógeno.
7. Un método según la reivindicación 5, caracterizado por que el gas inerte es dióxido de carbono.
8. Un método según la reivindicación 1, caracterizado por que los pasos de extracción y el tanque de almacenaje están cubiertos y equipados con una cierre hidráulico para evitar que el gas que contiene oxígeno entre en un aparato.
- 25 9. Un método según la reivindicación 1, caracterizado por que la primera parte de la disolución de extracción (LO1) reciclada del tanque de almacenaje de vuelta a la extracción junto con la circulación interna comprende el 70-99% de la cantidad total de la disolución de extracción.
- 30 10. Un método según la reivindicación 1, caracterizado por que la segunda parte de una disolución de extracción que sale del tanque de almacenaje (LO2) se envía a un primer paso de depuración de una etapa de depuración de tres pasos (S1), en que se depura con disolución acuosa que tiene una concentración de ácido sulfúrico de 40-250 g/l, después de lo que la segunda disolución de extracción (LO2) se divide en la tercera y cuarta disoluciones de extracción, por lo que la tercera disolución de extracción (LO3), que asciende a 70-90% de la segunda parte de la disolución de extracción (LO2) enviada al primer paso de deposición (S1), se recicla a la etapa de extracción.
- 35 11. Un método según la reivindicación 10, caracterizado por que la cuarta parte de la disolución de extracción (LO4) se envía al segundo paso de depuración (S2), en que la depuración se realiza con una disolución acuosa de ácido sulfúrico y después del segundo paso de depuración (S2), la cuarta parte de la disolución de extracción (LO4) se envía al tercer paso de depuración (S3).
- 40 12. Un método según la reivindicación 1, caracterizado por que la segunda parte de la disolución de extracción (LO2) que sale del tanque de almacenaje se envía a los pasos primero y segundo (S1, S2) de la etapa de depuración de tres pasos; en el primer paso de depuración la segunda disolución de extracción (LO2) se depura con una disolución acuosa, que tiene una concentración de ácido sulfúrico de 40-250 g/l y posteriormente la segunda disolución de extracción (LO2) se envía a un segundo paso de depuración (S2); después del segundo paso de depuración la segunda disolución de extracción (LO2) se divide en la tercera y cuarta disoluciones de extracción, por lo que la tercera disolución de extracción (LO3), que asciende a 70-90% de la segunda parte de la disolución de extracción (LO2) enviada al primer paso de depuración (S1), se recicla a la etapa de extracción y la cuarta disolución de extracción (LO4) se alimenta al tercer paso de depuración (S3).
- 45 13. Un método según la reivindicación 10, caracterizado por que la concentración de ácido sulfúrico de la disolución acuosa en el segundo paso de depuración (S2) es 40-250 g/l.
- 50 14. Un método según la reivindicación 10, caracterizado por que la concentración de ácido sulfúrico de la disolución acuosa en el segundo paso de depuración (S2) es 250-400 g/l.
15. Un método según la reivindicación 10, caracterizado por que el tiempo de residencia de las disoluciones en el primer paso de depuración (S1) es 5-20 min y el tiempo de residencia en el segundo paso de depuración (S2) es al menos tres veces el del primer paso de depuración.

16. Un método según la reivindicación 10, caracterizado por que la disolución acuosa del tercer paso de depuración (S3) es agua.
17. Un método según la reivindicación 10, caracterizado por que las disoluciones acuosas de los pasos de depuración se envían después de la depuración a la disolución de alimentación que entra a la etapa de extracción.
- 5 18. Un método según la reivindicación 10, caracterizado por que la cantidad de disolución acuosa enviada a los pasos de depuración de la etapa de depuración es 10-20% de la cantidad de disolución de extracción enviada al paso correspondiente.
19. Un método según la reivindicación 10, caracterizado por que la disolución acuosa en los pasos de depuración se mantiene continua y la disolución de extracción en gotas.
- 10 20. Un método según la reivindicación 10, caracterizado por que después del tercer paso de depuración (S3) la cuarta disolución de extracción (LO4) se envía a la separación (ST1, ST2), en que el uranio se transfiere de la disolución de extracción a una disolución acuosa de carbonato sódico, a partir del cual se precipita.
21. Un método según la reivindicación 10, caracterizado por que después del tercer paso de depuración (S3) la cuarta disolución de extracción (LO4) se envía a la separación (ST1, ST2), en que el uranio se transfiere de la disolución de extracción a una disolución acuosa de carbonato sódico y se envía a una segunda etapa de extracción que opera en un circuito de extracción separado.
- 15 22. Un método según la reivindicación 21, caracterizado por que el número de pasos de extracción en la segunda etapa de extracción es 2 o 3, después de lo cual la disolución acuosa agotada en uranio se recicla para combinarse con una disolución de alimentación para la primera etapa de extracción, la disolución de extracción cargada con uranio se envía a la separación sin una etapa de depuración y la disolución acuosa desde la separación se envía a la precipitación de uranio.
- 20 23. Un método según la reivindicación 1, caracterizado por que la relación molar de uranio y extractante U/D2EHPA es mayor que 0,06.



**FIG. 1**

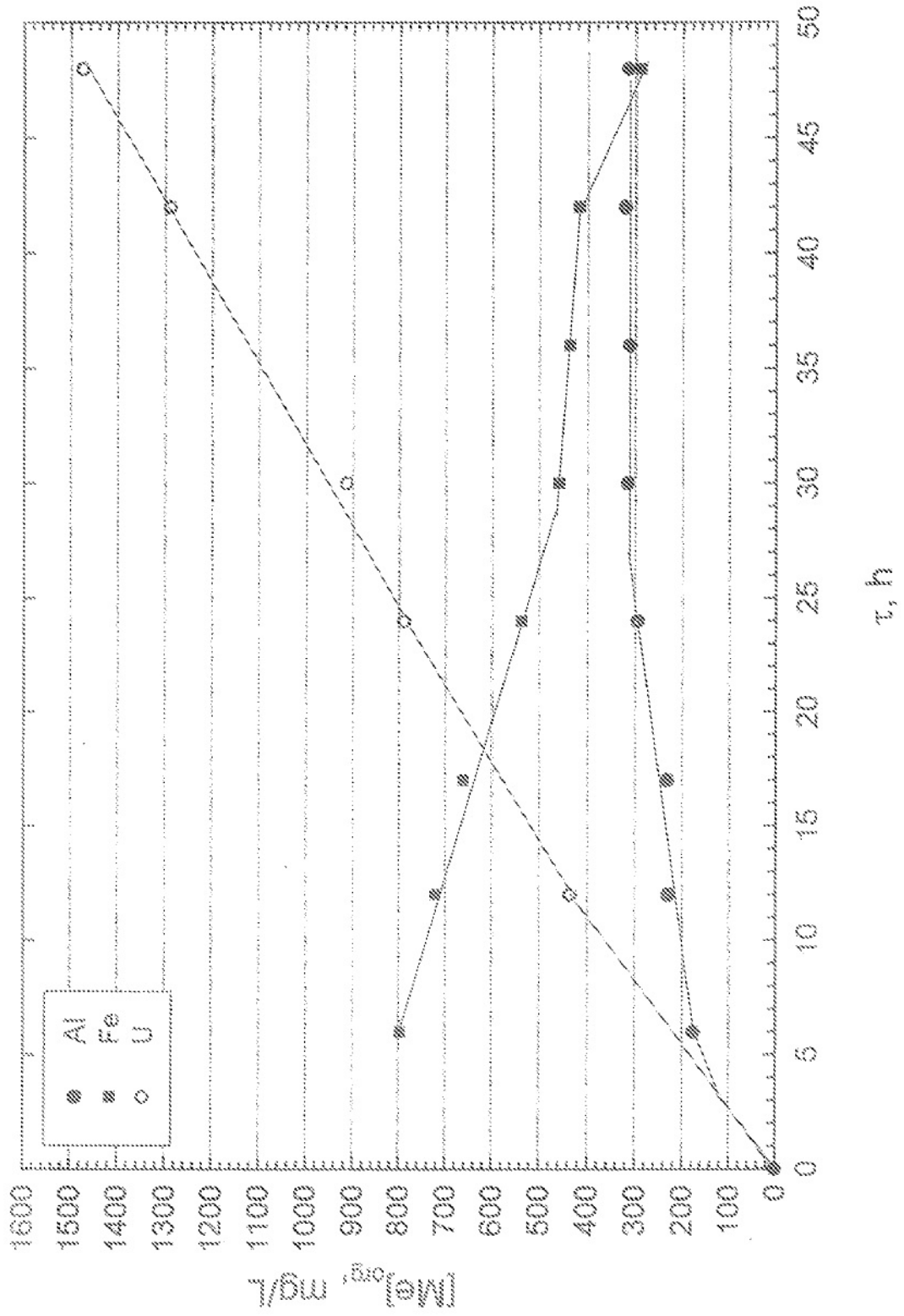


FIG. 2

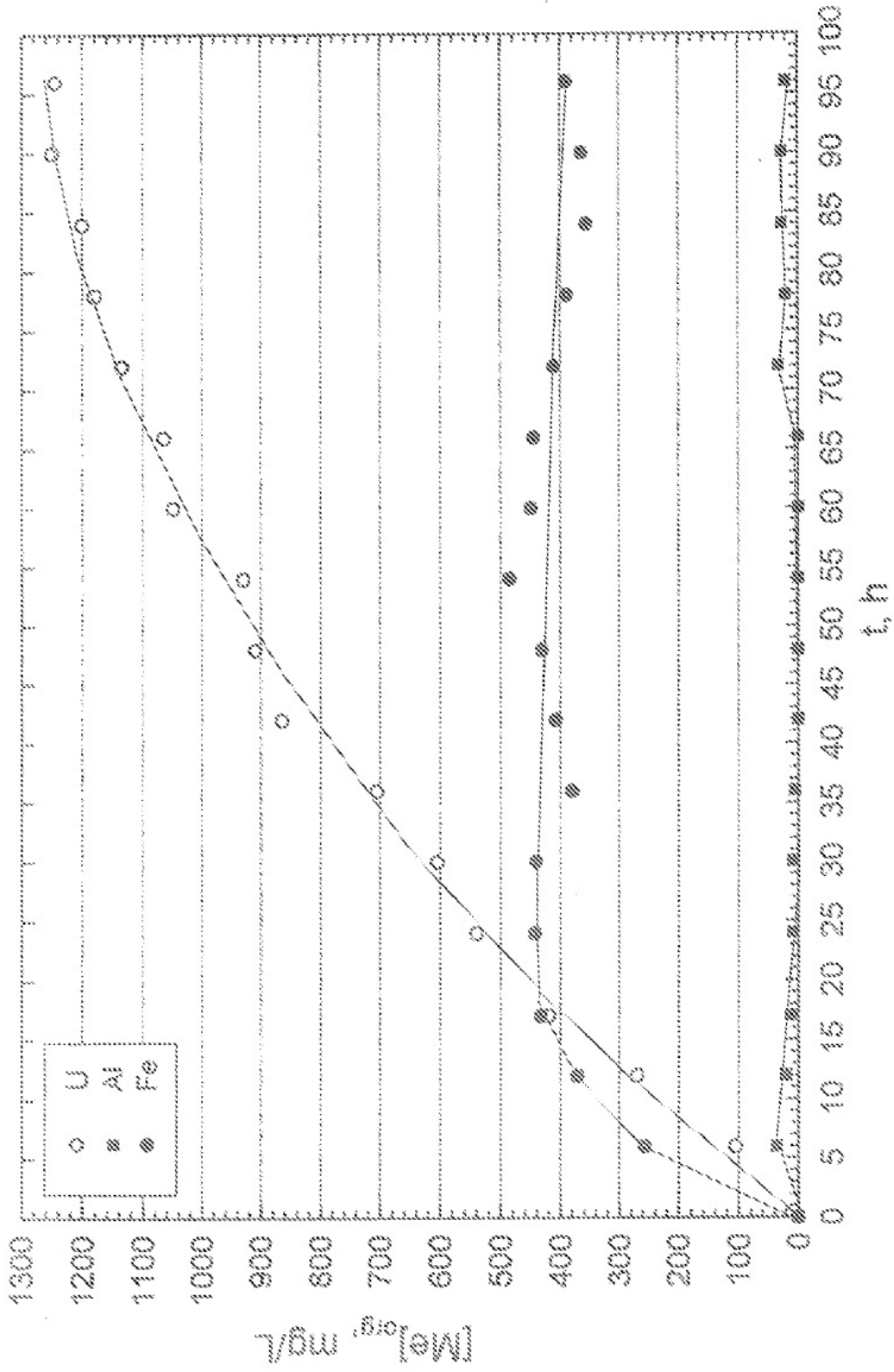


FIG. 3

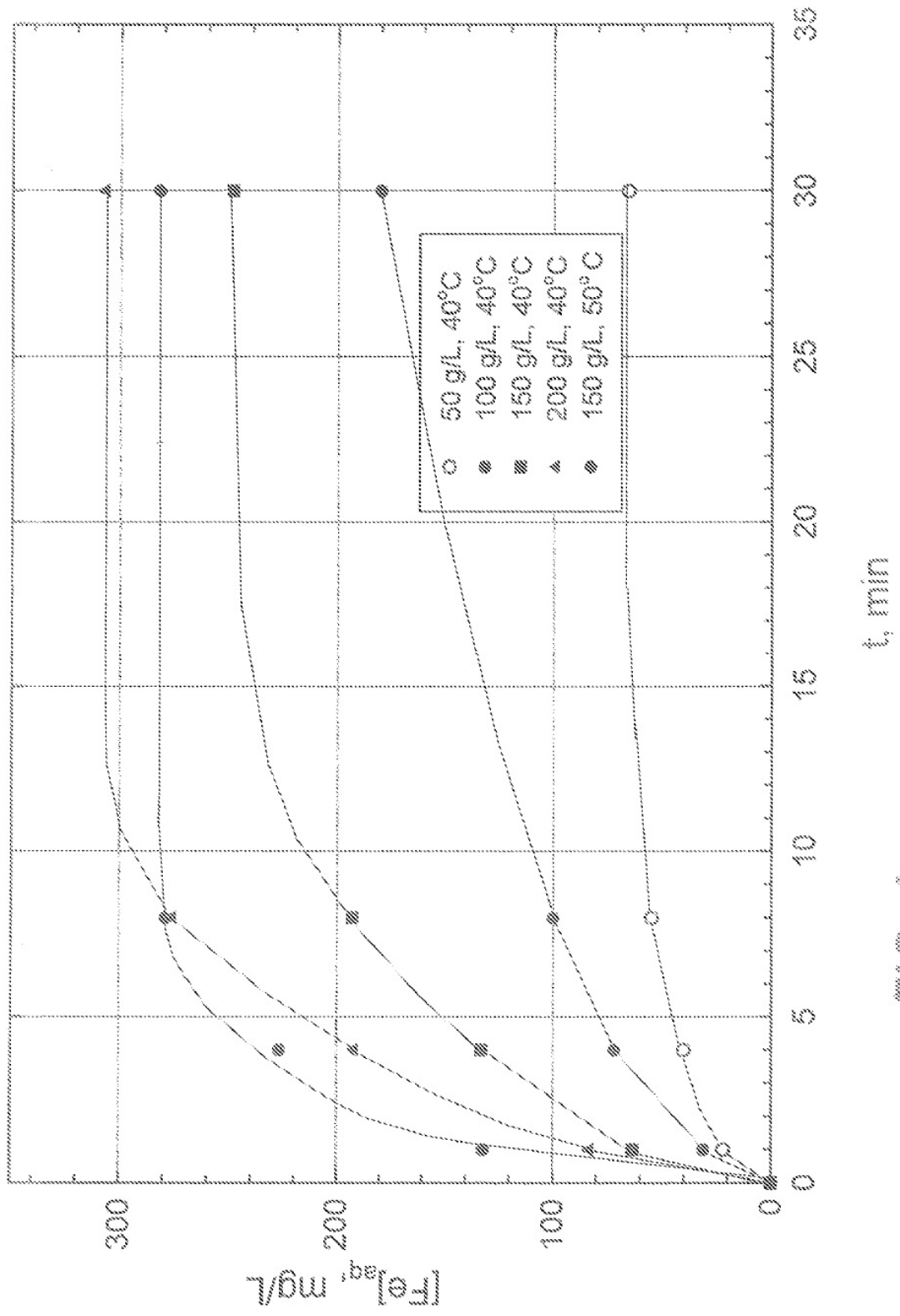


FIG. 4

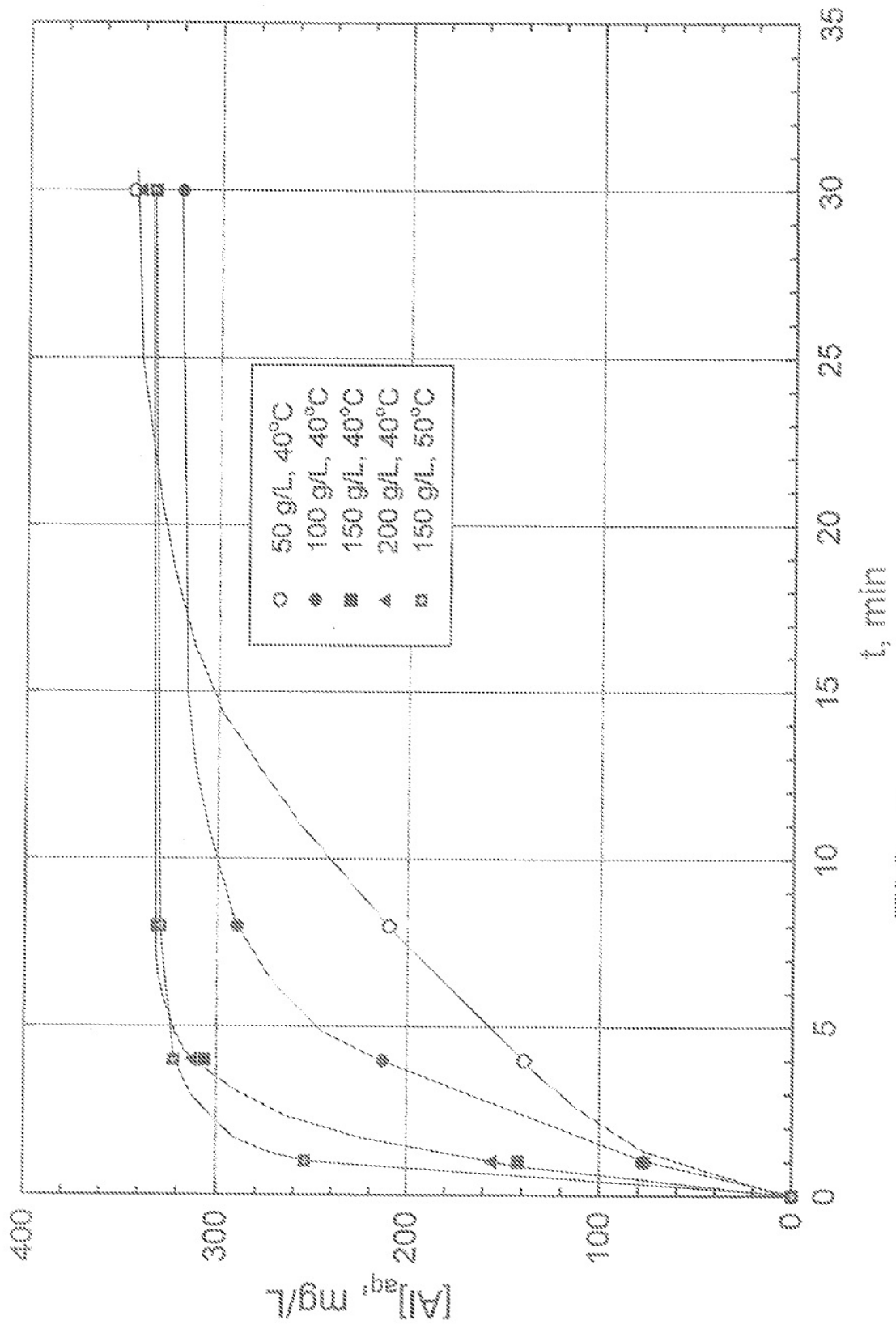


FIG. 5