

CESEDEN

LA HIDROMETALURGIA DEL URANIO EN ESPAÑA \*

Por L.G. JODRA \*\*

J.M. JOSA \*\*

M. PERARNAU \*\*

(De la revista "Energía Nuclear", núm. 50, noviembre-diciembre de 1967)



Abril, 1968

BOLETIN DE INFORMACION Nº 25 - VII

\* Presentado en las III Jornadas Nacionales y Primeras Internacionales Minero-Metalúrgicas (Oijón, - 15-20 de mayo de 1967).

\*\* Junta de Energía Nuclear. Dirección de Plantas - Piloto e Industriales.

## RESUMEN

Se indican los resultados obtenidos en España en el tratamiento de los minerales de uranio en escala de laboratorio, planta piloto e industrial.

Se presenta una descripción de las diferentes zafras estudiadas y los resultados obtenidos en cada etapa de: tratamientos previos, lixiviación (ácida, alcalina y estática), separación sólido-líquido (CCD y con ciclones), concentración de uranio (cambio de ión y extracción con disolventes aminados), precipitación, recuperación de sub-productos y purificación de concentrados.

## INTRODUCCION

En este artículo se trata de presentar un breve resumen de la experiencia adquirida por la Junta de Energía Nuclear en los procesos hidrometalúrgicos relacionados con la valoración del uranio de los minerales españoles.

En la presentación, después de considerar brevemente los tipos de minerales en relación con el tratamiento, se analizan las diferentes etapas de los diagramas de tratamiento. Se considera la experiencia española a la luz de la práctica internacional en este dominio. Por último, se discuten someramente las dos realizaciones industriales llevadas a cabo por la J.E.N.

El desarrollo de una tecnología nuclear española en el dominio del tratamiento de minerales no ha sido una tarea fácil ni obra de un día. Este tema estuvo incluido entre las directrices de trabajo de E.P.A.L.E. (organismo precursor de la J.E.N.) en 1948. Se puede considerar que el comienzo de esta investigación en España fue simultáneo al de otros países de vanguardia y tuvo principios muy duros, ya que había muy poca información en la que apoyarse. Sin embargo, dentro de la etapa secreta de la energía nuclear se pudo hacer aportaciones originales, y así se estuvo presente en la primera reu -

nión de iniciación de colaboración celebrada en Ann Arbor en 1954. Después de la primera conferencia de Ginebra sobre Usos Pacíficos de la Energía Atómica. España se incorpora al concierto internacional, y los conocimientos y experiencias adquiridos le permite valorar su propia técnica y ponerla en línea con la de los países más desarrollados.

Los estudios de tratamiento se iniciaron con concentrados de brannerita, que en ocasiones tenía leyes del 40 % en  $U_3O_8$ . En 1954 se empezó el estudio de los minerales pobres de tipo filoniano y en 1959 se puso en marcha la planta industrial "Fábrica de Uranio General Hernández Vidal", de Andújar, para 200 t/d. El montaje de laboratorios y plantas piloto fue progresando, pasando desde las instalaciones provisionales en los sótanos de la Facultad de Ciencias al conjunto de medios de que hoy se dispone en el Centro Nacional "Juan Vigón"

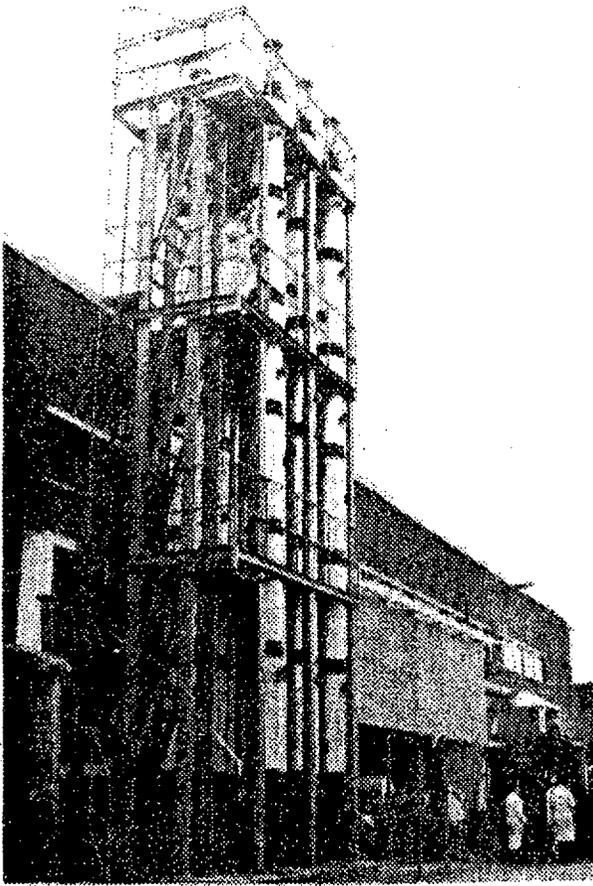
### LAS MENAS ESPAÑOLAS DE URANIO

La mayoría de las menas españolas de uranio tratadas hasta ahora son secundarias, aunque en bastantes yacimientos se presenta la peblenda. Desde el punto de vista de solubilización del uranio, no se han presentado problemas especiales con relación a las especies mineralógicas en sí, aunque en la práctica se podrían considerar en su mayoría como menas de dificultad media, debido a la influencia de la ganga, a la fuerte alteración supergénica y a las asociaciones existentes. Fueron materiales difíciles los tratados inicialmente (brannerita, davidita), y también lo son los minerales marginales de cuarcitas, cuyo tratamiento está todavía en estudio.

Desde el punto de vista de las rocas asociadas, podemos señalar como más importantes hasta ahora los minerales en granitos, pizarras, areniscas y lignitos. Esta es una clasificación simplista, aproximada; hay que señalar que existe una más rigurosa, según tipos genéticos. Los materiales graníticos han constituido la alimentación fundamental de la fábrica, aunque también se han tratado en ella partidas de pizarras y algunas areniscas.

Las leyes de los minerales normales considerados en los últimos doce años se pueden situar en el intervalo del 0,8 al 2 por mil en  $U_3O_8$ , aunque en ocasiones se han tenido yacimientos o partidas más ricas. Otros elementos que se han presentado y que son dignos de mención como subproductos son cobre, vanadio, molibdeno, circonio, titanio, torio y tierras raras; la recuperación de cobre se ha realizado en escala industrial junto con la del uranio.

Entre los componentes perjudiciales para el tratamiento hay que señalar los sulfuros de algunos yacimientos, carbonatos en unos pocos, fosfatos en casi todos los granitos, y arcillas. Estos, además de repercutir en el consumo de reactivos, afectan desfavorablemente al funcionamiento de la planta.



**Fig. 1.** - Instalación de lixiviación en pachuca (planta piloto de tratamiento de minerales en el Centro Nacional de Energía Nuclear "Juan Vigón")

Resumiendo los estudios de tratamiento respecto a los tipos de menas se podría señalar: una etapa inicial de estudio de minerales complejos y ricos, una segunda fase con predominio de las menas graníticas y que evolucionó hacia una tercera, en que se dedicó más atención a los yacimientos en pizarras. En la actualidad se puede considerar se está en una cuarta etapa, dedicando un gran esfuerzo al estudio de los lignitos radiactivos. Para el futuro son de prever atenciones a las arenas monacíticas, a las areniscas y a diferentes tipos de minerales marginales.

### LAS OPERACIONES FUNDAMENTALES EN EL TRATAMIENTO DE LAS MENAS URANIFERAS.

El ciclo del elemento combustible, a partir de los minerales, comprende: la extracción minera, la obtención de concentrados, la purificación de los mismos hasta calidad nuclear y la elaboración de los óxidos, fluoruros o metal. En los reactores que funcionan a base de uranio enriquecido hay que introducir la etapa de enriquecimiento en U-235 y que no requiere el mismo proceso de purificación que los reactores a base de uranio natural, se parte de los concentrados, y la purificación se logra en la preparación de la alimentación a las naves de difusión y en el propio proceso de enriquecimiento.

Para el tratamiento de los minerales de uranio hay muchas posibilidades, aunque prácticamente se reducen a unas pocas. Los diagramas de tratamiento más extendidos comprenden: a) la preparación del mineral (concentración física, tostación, molienda, etc.); b) la solubilización del uranio mediante ácido sulfúrico o carbonatos alcalinos; c) la separación sólido-líquido; d) la concentración y parcial purificación del uranio por resinas de cambio de ión o extracción con disolventes; e) la precipitación de un concentrado sólido, a partir de los líquidos concentrados, y f) la purificación del concentrado, aunque ésta es una operación que normalmente no se hace en la fábrica de tratamiento de minerales.

## Concentración física

A diferencia de otras menas metálicas, las de uranio son poco adecuadas para las separaciones o concentraciones físicas. Inicialmente se tuvieron algunas realizaciones industriales. Modernamente se está pensando de nuevo en ellas, pero no han sido de aplicación general. En España se trabajó algo en esta dirección, y los laboratorios tienen equipo para trabajar en este sentido; la concentración del uranio se intentó por molienda diferencial, flotación y concentración electrónica.

Se tuvo más éxito en la recuperación del cobre subproducto por flotación de los estériles de uranio y en la eliminación, también por flotación, de elementos consumidores de reactivos (sulfuros y carbonatos). También fueron ayudas valiosas en el estudio de problemas de lixiviación las técnicas de separación física (concentración magnética).

## Tratamientos previos

La tostación de minerales de uranio no es de uso general; pero, sin embargo, se encuentran realizaciones industriales en las que se pretende: mejorar las características físicas de los productos a tratar, eliminar materias perjudiciales al proceso (carbón, p.ej.), formar compuestos solubles de uranio o vanadio (tostación clorurante, con cal, pirita u otras) o destruir las redes o estructuras del mineral. La operación hay que realizarla con precauciones, pues muchos de los efectos van ligados, y las temperaturas óptimas, de compromiso, suelen estar en un intervalo medio, alrededor de los 500 ° C. En España, las aplicaciones que se han hecho (únicamente a escala de laboratorio y piloto), son:

A la eliminación de sulfuros y reducción de agente de lixiviación; a la eliminación de materias carbonosas en lignitos radiactivos, y a la apertura de ciertas limonitas uraníferas. Se ha encontrado que en la mayoría de los casos hay que trabajar entre 400 y 500 ° C.

La "trituration o molienda" son operaciones corrientes y semejantes a las que puedan realizarse por cualquier otra zafra que haya que concentrar. Conviene señalar que en la mayoría de los casos no es necesario llegar a una liberación total, como ocurriría para la concentración física, ya que basta hacer accesible a la solución lixiviana la especie uranífera.

Los minerales españoles se comportan de una manera normal; para lixiviación ácida sólo hay que moler a unas 35 mallas, mientras que para el tratamiento alcalino hay que descender a las 100 ó 200 mallas. Generalmente, las operaciones se han realizado en circuitos y equipo convencional, con trituration seca en dos etapas y molienda húmeda en otras dos. Modernamente, se está considerando la molienda autógena seca y también el empleo del propio mineral como medio de molienda; en estos sentidos se hicieron ensayos en colaboración con casas fabricantes de equipos.

El "espesamiento" de la pulpa de mineral molido hasta alcanzar concentraciones altas en sólidos adecuadas para la lixiviación es una práctica normal. Tomando como criterio de trabajo un área unitaria de aproximadamente  $1 \text{ m}^2/\text{t}/\text{d}$  fue raro el mineral español que no necesitase la adición de floculante; corrientemente se agregó en dosis comprendidas entre 10 y 50 g/t. Los floculantes más utilizados han sido: productos vegetales (goma guar o garrofín) y polielectrolitos de síntesis. Las concentraciones de sólidos en las descargas han oscilado alrededor del 50 %, aunque en ensayos se han obtenido con algunos minerales concentraciones mayores.

La "filtración" la hemos estudiado con menos intensidad, ya que generalmente los resultados no fueron buenos. Sin embargo, se ha hecho bastante esfuerzo relacionado con el estudio de la lixiviación en dos etapas.

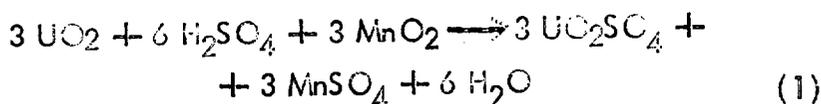
El "muestreo de mineral", desde el punto de vista contable, se sigue realizando en España de forma mecánica y en seco. Se han considerado diversos esquemas de muestreo manual, pero en la generalidad de los casos los resultados fueron inaceptables, con valores mucho más altos que la ley real. Cuando existía correlación entre el muestreo manual y el mecánico, la dispersión era muy alta, pues los límites de confianza para el nivel del 0,05 solían ser la media más-menos ese mismo nivel. Como criterio de valoración o selección aproximada, parecía ser más adecuado la medida de la radiactividad, una vez establecida una buena correlación entre actividad-ley.

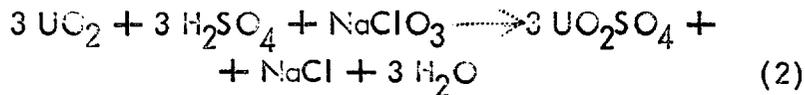
La comparación entre la ley determinada a partir del muestreo en seco y la pulpa molida que descarga del espesador ha dado valores concordantes, empleándose mucho esta última técnica en el control interno de la fábrica. Sin embargo, hay que observar precauciones cuando se tratan minerales de ganga ácida con valores bajos del pH natural (5 ó inferiores), ya que se puede tener una pérdida apreciable de uranio y una corrosión del equipo; en estos casos hay que agregar cal al circuito de molienda para elevar el pH a valores próximos a 7, la máxima cantidad que hemos tenido que usar ha sido de unos 2 kg/t.

### Lixiviación o ataque

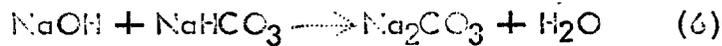
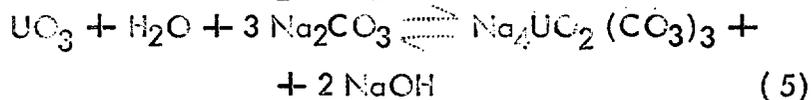
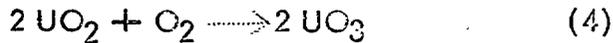
Esta operación es la etapa clave del proceso hidrometalúrgico, pues, tiene la máxima contribución en los costes y también en las pérdidas. El uranio de los minerales cuando está oxidado al estado exavalente se disuelve relativamente bien en un medio ácido o de carbonato-bicarbonato.

Como ejemplo de las reacciones que se producen en el proceso ácido se puede citar la disolución de la uraninita;





y para el alcalino:



El empleo de uno u otro proceso depende de consideraciones químicas y económicas, en las que hay que tener en cuenta:

El tipo de mineral de uranio, la cinética de disolución y el rendimiento, los componentes de la ganga, bien sea consumidores de ácido (calizas, dolomitas, etc.), o bien de carbonato (yeso, sulfuros), la selectividad del ataque, la forma de recuperar el uranio de los líquidos, los materiales de construcción y las condiciones de operación (temperatura, tiempo, etc.). El proceso más extendido es el de vía ácida.

En España se han estudiado los dos procesos. El método alcalino fue bien - con muchos minerales (recuperaciones 85-90 %), aunque se encontraron dificultades con los minerales ricos en sulfuros. En la valoración total de ambos procesos se eligió el ácido para la planta industrial. A la luz de la experiencia, con la diversidad de minerales que luego se han tratado, es evidente que fue una elección afortunada. La información experimental acumulada por la J.E.N. sobre el tratamiento ácido es enorme, ya que ha habido que estudiar más de mil muestras diferentes, procedentes, bien de distintos yacimientos, bien de uno mismo en diferente fase de explotación, bien de calicatas, pocillos, sondeos, o de la propia fábrica de tratamiento con sus mezclas de alimentación.

Las extracciones de uranio han sido relativamente buenas 85-97 %, dependiendo del tipo de mineral, ley y asociación económica de tratamiento (dosis de reactivos, molienda, tiempo y temperatura que han sido los factores que sistemáticamente se han estudiado mediante diseños estadísticos). Los hechos más dignos de destacar son:

- a) La mayoría de los minerales españoles no requieren oxidante para la disolución del uranio. Hay unas pocas excepciones, muy dignas de tener en cuenta.
- b) Generalmente tienen hierro suficiente para que se encuentre en solución en cantidades suficientes para favorecer la disolución del uranio. Se ha encon

trado un caso, en que es necesario agregarle sales de hierro o realizar mezclas con otros minerales.

- c) Casi todos los minerales graníticos tienen fosfatos, de forma que, en el líquido aparecen de 3 a 12 g  $P_2O_5/l$ , originando sistemas muy inestables que obligan al trabajo a valores bajos de pH, 0,7-0,8.
- d) Los consumos de ácidos han sido muy variables, en función de la ganga y de las impurezas disueltas, y se podrían distribuir en tres intervalos: minerales de bajo consumo, 30-40 kg/t; minerales con consumo medio, 50 kg/t; o con tendencia alta, 70 kg/t; y minerales fuertemente consumidores de ácido que exigen dosis comprendidas entre 100-200 kg/t.
- e) La temperatura ha sido un factor que en la mayoría de los casos ha favorecido o posibilitado la disolución del uranio. La práctica habitual en la fábrica es el trabajo a 50° C, aunque, en ocasiones, con minerales fáciles o de ganga muy reactiva se trabaja a temperatura ambiente.
- f) El tiempo ha sido un factor que tiene muy poca influencia a partir de las 24 horas, o incluso de las 12 horas. Sin embargo, somos partidarios de tiempos largos, pues, permiten el ataque en condiciones más suaves, con ahorro de reactivos.

Desde el punto de vista de equipo de lixiviación se han ensayado reactores agitados mecánicamente y pachuca. Experimentalmente no hemos encontrado diferencia de proceso entre ellos cuando trabajan con granulometrías finas e idénticas temperaturas, la elección entre unos u otros hay que basarla más bien en consideraciones de coste de instalación, capacidad de la planta y características de las suspensiones a tratar. En instalaciones pequeñas que tratan mineral grueso y para suspensiones poco viscosas es adecuada la agitación mecánica; para el tratamiento de muchos minerales españoles que originan pulpas consistentes, y para los que convienen tiempos de residencia altos, pueden dar buen resultado las pachuca; la lixiviación a presión del uranio se consideró, a escala de laboratorio, con algunos minerales ricos en sulfuros.

La lixiviación estática ha sido un tema que ha interesado mucho a la J.E.N. y desde 1960 se viene trabajando intensamente en este dominio. Se han considerado varios caminos, entre los que hay que destacar: "la lixiviación natural con agua", bien directamente sobre el mineral o bien después de agregarle pirita y sulfato ferroso, y "la lixiviación con ácido sulfúrico", a dosis semejantes a las utilizadas en los procesos convencionales y trabajando en circuitos abiertos o con contracorriente; últimamente se está tratando de incrementar la lixiviación natural mediante el empleo de bacterias. Los datos disponibles se van a completar con una realización semi-industrial para 50-70 t/d, - que se espera entre a funcionar antes de un año, y se piensa hacer una amplia aplicación futura al tratamiento de minerales marginales, a razón de 2.000-3.000 t/d.

## Separación sólido-líquido

La separación de las soluciones fértiles de los residuos sólidos se consideró por filtración y por decantación en contracorriente. Teniendo en cuenta los resultados y disponibilidad de equipo, las mayores posibilidades se encontraron con la última técnica y sobre ella se realizó la mayoría del esfuerzo posterior. El estudio de las características de sedimentación, espesamiento y lavado se convirtió en un ensayo sistemático en el que se consideraron: el tamaño del mineral, su fraccionamiento en lamas y arenas, la historia o tratamiento previo y la adición de floculantes.

El empleo de floculantes, vegetales o de síntesis, facilitó extraordinariamente las operaciones. El uso, en Andújar, de los agentes polielectrolíticos se puede considerar como una de las primeras aplicaciones en España. En general, estos reactivos son los floculantes que mejor van, pero, con muchos minerales, se pueden sustituir por la goma de garrofín, que es mucho más barata. Las dosis dependen del mineral, tratamiento y tipo de reactivo. Sobre la base de áreas unitarias del orden de  $0,5 \text{ m}^2/\text{t}/\text{d}$  los intervalos de aplicación han estado entre 50 y 100 g/t para los floculantes de síntesis y entre 100 y 400 g/t para los de origen vegetal. Tanto en los ensayos piloto como en la práctica industrial se ha visto que, normalmente, hay que agregar el 60 % en la primera etapa de lavado, y el 20, 10 y 10 % en la segunda, tercera y cuarta, respectivamente.

Se ensayaron circuitos en que el mineral total se manejaba en espesadores sólo, y otros, en que se fraccionaba en lamas y arenas, manejando las primeras en decantadores y las últimas en clasificadores o ciclones. Para la planta se eligió un circuito mixto de decantadores-ciclones, con flujo del mismo líquido por ambos sistemas; esta solución ha sido buena, pero también se cree recomendable un circuito con sólo espesadores, ya que, con el empleo de floculantes se evita la segregación de gruesos. El número de etapas adoptado inicialmente fue de cuatro, pero, para futuras realizaciones se cree más conveniente emplear sistemas con mayor número (cinco o seis) y que utilicen una menor relación de lavado.

Frente a las pulpas neutras el comportamiento de las atacadas fue peor, tanto por lo que se refiere a necesidades de área de sedimentación como de capacidad de espesamiento.

## Concentración del uranio a partir de los líquidos

Dejando aparte los estudios y prácticas antiguas de precipitación fraccionada se utilizaron las técnicas de resinas de cambio de ión y de extracción con disolventes.

### Cambio de ión:

El empleo de las resinas se estudió tanto en sistemas alcalinos como ácidos. Se ensayaron las variables de: composición y modificación de los líquidos de alimenta-

ción, tipos de resinas, tiempos de contactos, influencia de los venenos, formas de circuito, sistemas de elución y modo de realizarla, etc.

Para el empleo en la planta se eligió un sistema de cuatro columnas, cargadas con resinas fuertemente básicas, trabajando con cuatro min de contacto en la fase de carga y con 20 min en la fase de elución. De los sistemas de elución (nitríca, clorhíca o sulfúrica) se eligió el primero en asociaciones 0,8N-0,3 N ó 0,6 N-0,5 N en nitrato sódico-ácido nítrico y se adoptó una técnica de elución fraccionada con reciclado de aproximadamente la mitad del eluyente. El método ha dado buenos resultados y únicamente el año pasado fue necesario adquirir resina nueva para dos columnas. La elución sulfúrica se ha estado investigando con intensidad los últimos años, junto a la extracción. Las recuperaciones, con resinas, han sido superiores al 99,7 % y se han tenido capacidades variables entre 30 y 125 g  $U_3O_8$ /l lecho en función de la composición y riqueza del líquido tratado. La presencia de los fosfatos ha sido un problema en los sistemas de elución.

Previamente a la operación de cambio de ión los líquidos se acondicionaron por ajuste de pH con cal hasta pH 1,8 ó 1,6 si tenía mucho fosfato, y se clarificaron por un sistema mixto de decantación y filtro de hojas. Las tortas o suspensiones de yeso se reciclaron al sistema de lavado en contracorriente.

Los líquidos concentrados en uranio del corazón de la elución se precipitaron en una o dos etapas, según su origen. La práctica normal en los últimos años, ha sido la segunda. Para disminuir el reciclado de uranio, con la torta de la primera fase, se ajustaba la relación molar Fe/P en el eluido a dos. El hierro se agregaba como sal ferrosa que se oxidaba en el medio nítrico del eluido. Los valores de los pH de trabajo han sido: 3 en la primera fase y 7 en la segunda. Una práctica normal fue la recuperación del nitrato de las aguas madres.

Como agente de neutralización se han utilizado cal (10-20 %), sosa y amoníaco en la primera fase, y sosa o amoníaco en la segunda fase. El empleo de amoníaco en lugar de sosa ha sido debido al hecho de que los concentrados españoles se envían a Estados Unidos a enriquecer en U-235 y la empresa americana concesionaria del tratamiento de los concentrados extranjeros tiene un proceso que no tolera concentraciones altas de sodio en el concentrado. Por ello, se ha fijado una especificación rígida - (máximo 0,5 Na %) ligada a una penalización alta, y que, además, condiciona la granulometría del producto a valores finos, difíciles de mantener. Las leyes de los concentrados sin calcinar han estado comprendidas entre el 75 y el 88 %  $U_3O_8$ , aunque la mayoría son superiores al 80 % y cumplen las especificaciones de la Comisión de Energía Atómica de los Estados Unidos.

## Extracción:

La extracción con disolventes se aplicó desde el principio a la purificación de concentrados de uranio, pero su empleo sobre líquidos directos de lixiviación fue posterior. En esta última aplicación se estudiaron los ácidos alquilfosfóricos, y sobre todo las aminas. Se han probado diferentes aminas secundarias y terciarias LA-1, LA-2, DDBA, TFA, Alamine y Adogen, así como compuestos de amonio cuaternario (Aliquat). En las investigaciones se consideraron: la naturaleza y la modificación de la solución de lixiviación, la influencia de los diferentes componentes (U, Cu, Fe,  $P_2O_5$ ,  $SO_4$ ), la naturaleza de los agentes de reextracción ( $NaCl$ ,  $Na_2CO_3$  y  $NaNO_3$ ) y de precipitación ( $NaOH$ ,  $NH_3$ ), así como diferentes tipos de equipo y circuito.

Los resultados obtenidos han sido francamente prometedores, pues, esta técnica es de aplicación general para el tratamiento de los líquidos procedentes de las menas españolas. Se tienen recuperaciones superiores al 99,7 % y concentrados con leyes mayores del 80 %  $U_3O_8$ , no siendo necesaria una precipitación en dos fases.

De los sistemas probados los reactivos que mejor han ido son las aminas terciarias, sobre líquidos de alimentación a valores de pH entre 1,3 y 1,6, utilizando cuatro etapas de extracción, cuatro de reextracción con cloruro sódico y reciclando directamente el disolvente agotado. Los costes de reactivos dependen de las características y concentración en uranio de la solución de ataque, pero, en la mayoría de los casos han estado comprendidos en el intervalo 8-20 pts/kg  $U_3O_8$  incluida la precipitación.

Otra orientación de la investigación, desde un punto de vista más fundamental fue el desarrollo de equipo y la síntesis de reactivos de extracción. En el diseño de equipo el esfuerzo principal se ha hecho en el terreno de los mezcladores sedimentadores, mientras, en la síntesis de reactivos se obtuvieron varios compuestos de fósforos (ésteres, óxidos de fosfina, etc), y de aminas, de éstas la mejor fue la di (2-undecilamina) obtenida a partir del aceite de ruda.

Además de los estudios realizados con vistas a plantas convencionales se ha considerado la posibilidad de utilizar el cambio de ión y la extracción con disolventes en la recuperación del uranio de instalaciones de lixiviación estática (natural o ácida) situadas a boca mina. Para ello se desarrolló una unidad transportable de extracción con aminas que trata 50 m<sup>3</sup>/d y que ha estado funcionando experimentalmente dentro de la fábrica de Andújar. Ahora se está construyendo una unidad paralela de cambio de ión. El coste de estas instalaciones está comprendido entre uno y dos millones de pesetas.

## Recuperación de subproductos

En el tratamiento de una mena interesa recuperar todos los metales de valor contenidos en ella. Anteriormente se han indicado algunos de los componentes interesantes que se encuentran en los minerales españoles. De ellos se ha realizado la recupera-

ción industrial de cobre y se ha estudiado con cierto detalle la recuperación del vanadio y del molibdeno.

El cobre se presentó junto al uranio fundamentalmente en un mineral muy alterado (virgen), y su diagrama de recuperación se subordinó al principal del uranio. El circuito tenía un tratamiento con ácido en el que se disolvía alrededor de la mitad del cobre. El cobre del líquido atravesaba el sistema de cambio de ión sin fijarse y se precipitaba por cementación. Los residuos de ataque se separaban del uranio en el sistema de lavado en contracorriente y después de neutralizarlos se frotaban para obtener un concentrado de sulfuros.

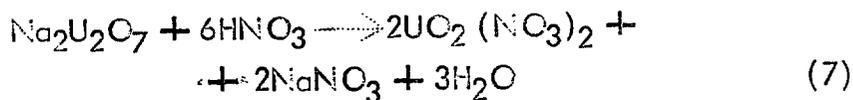
### Purificación de concentrados

Los productos obtenidos en la fábrica de concentrados de uranio no tienen pureza suficiente para su aplicación nuclear y hay que someterlos al refinado por extracción líquido-líquido. Inicialmente se utilizaron ésteres y cetonas, en España se obtuvo nitrato de uranio puro utilizando la extracción con éter-etílico, y se llegó a montar una instalación comercial para 10 tU/a.

Posteriormente se adaptó la instalación de columnas de extracción con éter al uso del fosfato de tributilo (TBP) que es más selectivo y ofrece menos riesgos, y por último se decidió hacer una nueva instalación para 300-400 tU/a, utilizando mezcladores-sedimentadores, teniendo con ella cubiertas las futuras necesidades españolas.

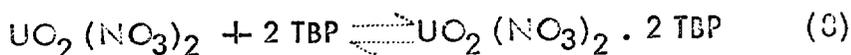
El proceso actualmente en uso consta de las etapas de: disolución, extracción, reextracción y eventualmente precipitación.

La disolución de los concentrados se realiza con ácido nítrico en caliente (80-90° C) y durante unas siete horas para insolubilizar la sílice



La suspensión resultante de ataque se clarifica (aunque también puede pasar directamente a extracción). Se ajusta su concentración en uranio a 350 g  $\text{U}_3\text{O}_8/1$  y su acidez a valores comprendidos entre 1 y 2 M en ácido libre según las impurezas presentes.

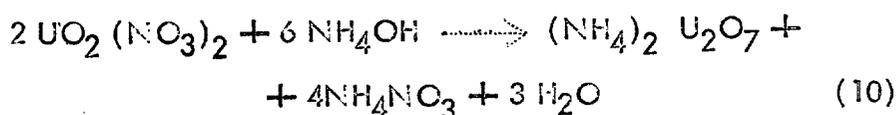
Esta solución se alimenta a un sistema de "extracción" con siete etapas de mezcladores-sedimentadores y fluye en contracorriente con una fase orgánica de queroseno y TBP al 30%. El uranio pasa a ésta.



Alcanza concentraciones de hasta 120 g  $\text{U}_3\text{O}_8/1$ , con lo que se llega a cerca del 85% de la saturación.

La fase se lava en dos pisos con un flujo de solución acuosa (10 %) de nitrato de uranilo purificado. Luego, para el sistema de "reextracción" (seis etapas) donde va en contracorriente con agua desmineralizada (40-50° C) y la reacción (9) se desplaza hacia la izquierda. Se obtiene así una solución de uranio pura (60-70 g U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>/l). La fase orgánica agotada se acondiciona con (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y HNO<sub>3</sub>) en dos etapas y vuelve al circuito de extracción.

La solución pura puede pasar a desnitración en lecho fluidizado, o se somete "a precipitación" para obtener peróxido o uranato amónico:



Estos productos se someten a procesos de calcinación, reducción y fluoruración para obtener UO<sub>2</sub> ó F<sub>4</sub>U del que se obtiene el uranio metal.

### Tetrafluoruro de uranio

Dentro del campo de la hidrometalurgia también interesa señalar las investigaciones que se han realizado para obtener tetrafluoruro de uranio por vía húmeda, bien por precipitación directa con fluoruro de hidrógeno a partir de soluciones de uranio reducido bien mediante la obtención de sales dobles de amonio-uranio IV por electrolisis con cátodo de mercurio, seguida de una sublimación posterior del fluoruro amónico.

## REALIZACIONES INDUSTRIALES

Los estudios de laboratorio y planta piloto llevaron a la construcción, dentro de la limitación presupuestaria de la J.E.N., de dos plantas industriales, una para el tratamiento de minerales (200 t/d) hasta la obtención de concentrados, y otra de purificación o refinado de los mismos para (300-400 tU/a) hasta pureza nuclear.

### La Fábrica de Uranio General Hernández Vidal

Esta fábrica se construyó en Andújar se puso en marcha en 1959.

El diseño y construcción fue eminentemente nacional. De la inversión inicial de 104 millones la importación supuso únicamente el 16 %. En la tabla I se indica una distribución de las inversiones. Posteriormente se han agregado otras secciones, fundamentalmente para cobre, y las inversiones acumuladas hasta la fecha suponen unos 123 millones de pesetas.

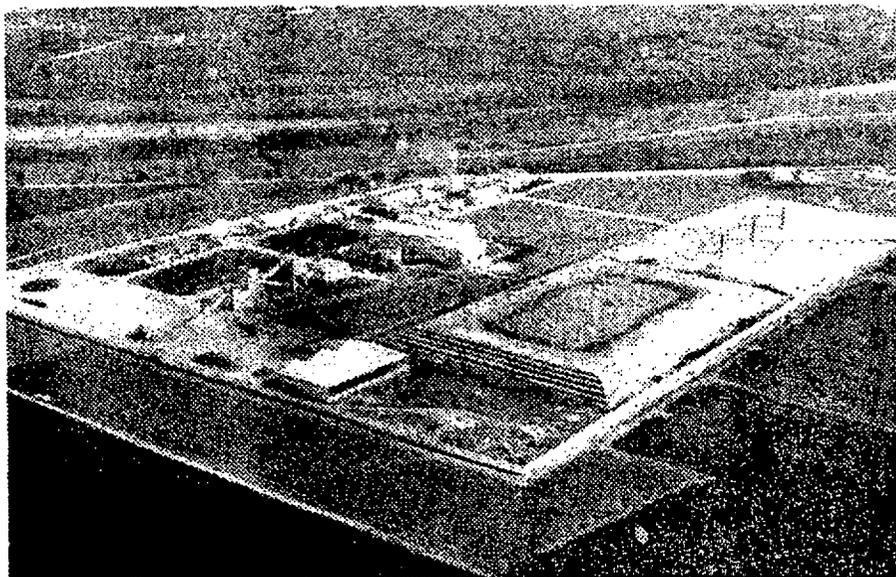


Fig. 2.- Vista aérea de la Fábrica de Uranio "General Hernández Vidal", en Andújar.

TABLA I  
COSTES DE INSTALACION DE LA FABRICA

Concepto	Distribución, %	
	Relativo	Total
Terrenos .....		1,41
Edificios y obras .....		41,66
Instalaciones fabricación .....		42,19
Instalaciones auxiliares .....		10,24
Gastos diversos .....		4,50
<b>Total .....</b>		<b>100,00</b>
<i>Descomposición por secciones de fabricación</i>		
Parque de minerales .....	12,40	7,09
Trituración y desmuestra ....	12,35	7,06
Silos y molienda .....	9,15	5,21
Espesamiento neutro, ataque	11,60	6,60
Lavado CCD .....	23,20	13,24
Ajuste de pH, cambio de ión.	18,30	10,48
Precipitación de concentrados	6,60	3,77
Lechada de cal .....	2,50	1,46
Neutralización de residuos ...	3,90	2,22
<b>Total .....</b>	<b>100,00</b>	<b>57,13</b>

La fábrica funciona en régimen continuo. Hay un periodo de revisión que se hace coincidir con las vacaciones anuales. Su dotación es de unas 120 personas distribuidas en: dirección (3,9%), administración (6,8%), laboratorio (5,2%), medicina (1,3%), mantenimiento (16,2%), fabricación de uranio (52,3%), fabricación de cobre (9,1%) y personal auxiliar (5,2%). El mineral tratado anualmente ha estado comprendido entre 55 y 70.000 t y se han producido más de 350 t de uranio, y entre 4 y 5.000 t de cobre.

El proceso seguido se indica en la figura 3. En resumen consta de: trituración y molienda, espesamiento neutro, lixiviación con ácido sulfúrico, lavado por decantación en contracorriente con ciclones y espesadores, ajuste de pH y clarificación, cambio

de ión, precipitación, cementación de cobre de los líquidos y flotación del cobre de los residuos. Los estériles finales se almacenan en diques de cuatro paredes construidos con la fracción gruesa. Las secciones de molienda, espesamiento, lixiviación, cambio de ión, cementación y flotación tienen flujo continuo, mientras que el ajuste de pH y la precipitación de concentrados trabajan por cargas.

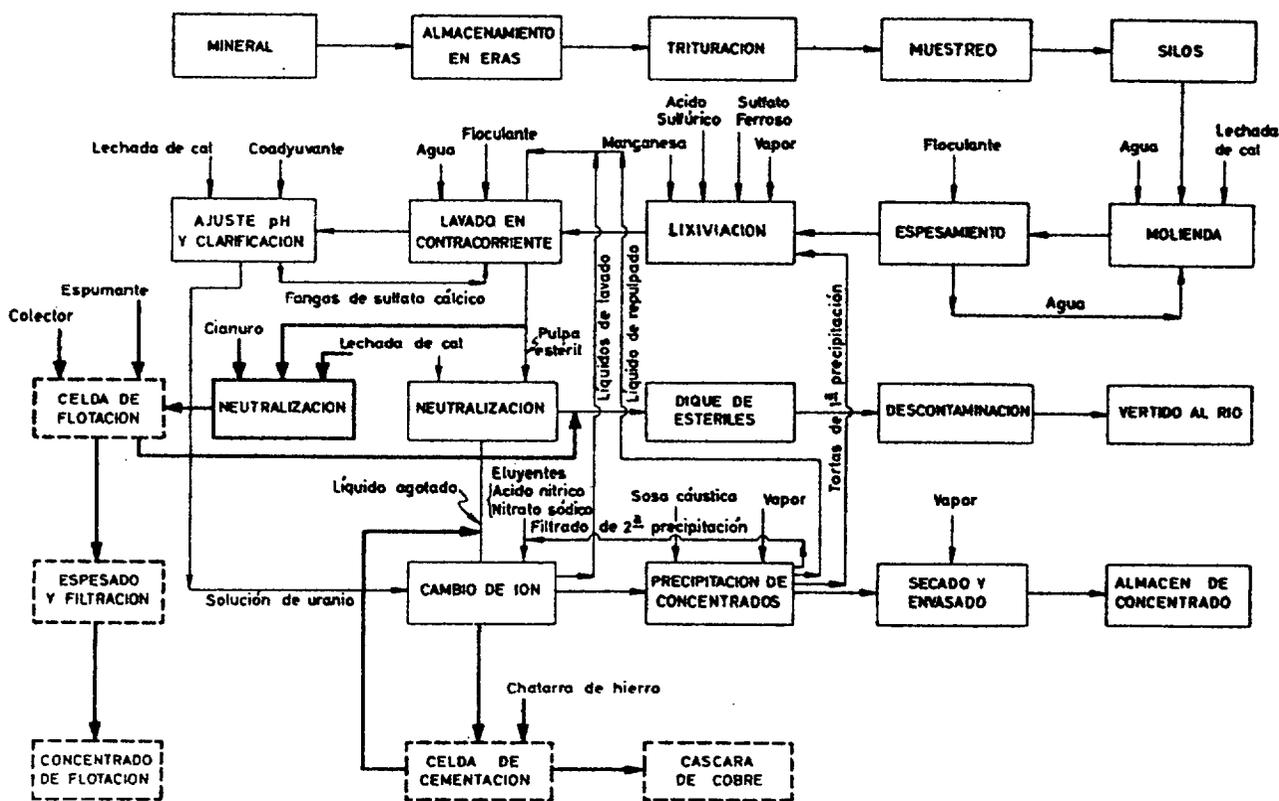


Fig. 3.- Esquema de fabricación para minerales de uranio y de uranio-cobre ( ... ) de la Fábrica de Uranio "General Hernández Vidal".

La fábrica se diseñó para un coste total (extracción minera - transporte - transformación) de 8 \$/lb  $U_3O_8$ , de forma que es esta cifra y los costes de transformación los que establecen la ley de corte en las minas. El coste de tratamiento viene a ser del 45 al 55 % del total y se distribuye como se indica en la tabla II.

TABLA II  
DESCOMPOSICION POR SECCIONES (%) DEL COSTE DEL TRATAMIENTO DE MINERALES DE URANIO

Sección	Mano de obra	Reactivos material aux.	Fuerza motriz	Combustibles	Varios	Mantenimiento	Amortización	Total
Parque de minerales .....	23,59	—	—	0,34	19,74	9,43	47,18	3,63
Trituración y demuestre.	27,40	0,76	3,71	7,16	13,09	16,10	31,75	6,93
Silos y molienda .....	20,81	30,35	18,80	0,56	—	9,40	20,16	7,50
Lixiviación .....	4,16	39,37	12,84	0,12	1,54	7,30	14,63	15,72
Lavado CCD .....	15,24	28,67	7,48	0,15	—	17,11	31,33	8,70
Ajuste de pH .....	18,82	31,35	5,12	0,008	3,63	13,83	27,22	4,45
Cambio de ión .....	13,23	41,95	3,29	0,06	1,92	14,03	25,50	8,42
Precipitación de concentr.	17,24	34,81	2,12	0,05	4,15	13,89	27,71	5,84
Neutralización residuos ...	22,51	34,82	7,92	0,08	2,89	10,31	21,44	5,58
Costo neto fabricación ...	15,74	34,53	8,09	0,87	3,88	11,95	24,90	66,81
Gastos generales .....	36,90	—	—	—	36,0	4,99	22,10	18,31
Servicios auxiliares .....	32,39	8,32	4,10	8,67	3,63	8,59	34,00	13,76
Gastos especiales .....	—	—	—	—	—	—	—	1,10
Coste total tratamiento ...	21,74	24,23	5,99	1,80	10,79	10,08	25,37	100,00

En el equipo se ha utilizado ampliamente el acero engomado que ha dado buen resultado, a pesar del poder corrosivo de los líquidos (medio ácido y con cobre disuelto) y las condiciones de abrasión fuertes que suponen el manejo de suspensiones con gran contenido en sólidos.

### La Planta de Purificación de Concentrados

En el año 1962 se decidió elaborar un proceso de purificación de concentrados que trabajase con baja acidez libre en extracción. Se hicieron los ensayos necesarios y se realizó el proyecto de una planta de purificación a base de mezcladores-sedimentadores (fig. 4). En el montaje de la misma se procuró aprovechar el máximo del material existente en la antigua planta piloto, el coste del nuevo equipo y montaje fue de 4 millones. La planta es de gran flexibilidad, aunque sus condiciones ideales de trabajo son la de régimen continuo, con lo que se alcanzaría la producción de la capacidad de diseño.

El proceso seguido se indica en la figura 5 y, en esencia, consta de las fases: muestreo del concentrado, ataque o disolución del mismo, clarificación de los líquidos resultantes de ataque, control y ajuste de la concentración de la acidez nítrica y uranio, extracción con mezcla de fosfato de tributilo TBP al 30 % en queroseno, lavado de

la fase orgánica con solución de nitrato de uranilo, reextracción del uranio con agua desmineralizada y acondicionamiento de la fase orgánica por lavados alcalino y ácido. El líquido acuoso que sale de reextracción constituye uno de los productos finales de la planta (cuando luego se va a ir a un proceso de calcinación en lecho fluidizado); también se puede precipitar con amoníaco para tener uranato amónico, que es el segundo producto o, por último, precipitar peróxido de uranio con agua oxigenada y amoníaco. Esta última posibilidad se practicó inicialmente, pero actualmente no se utiliza.

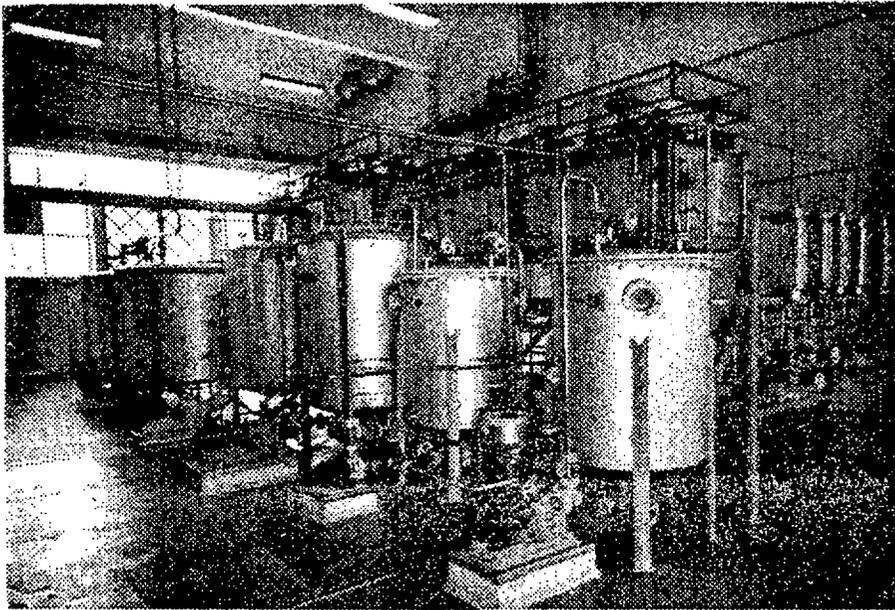


Fig. 4.- Sala de extracción de la planta de purificación de concentrados en el Centro Nacional de Energía Nuclear "Juan Vigón"

En la tabla III se recogen los costos de operación. Aproximadamente son 9, 15 y 25 pts/kg  $U_3O_8$ , según se vaya a obtener una disolución de nitrato de uranilo, diuranato amónico o peróxido de uranio respectivamente. A esto se podría agregar que la recuperación global es superior al 99,9 % y que los productos obtenidos cumplen las especificaciones de pureza nuclear. También hay que señalar que el acero inoxidable ha dado un resultado excelente como material de construcción.

Distribución por secciones				
Sección	Unidad	Pts/unidad	Consumo	Pts/Kg U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
<b>a) Disolución:</b>				
Acido nítrico concentrado	Kg	2,80	1,5	4,20
Energía eléctrica	kWh	0,85	0,06	0,05
Vapor	Kg	0,30	0,66	0,20
Mano de obra	hxh	45	0,009	0,41
Coste Sección				4,86
<b>b) Extracción:</b>				
TBP	Kg	55	0,0114	0,627
Queroseno	Kg	12	0,052	0,627
Acido nítrico	Kg	2,80	0,070	0,196
Carbonato	Kg	2,90	0,036	0,104
Sosa cáustica	Kg	5,75	0,005	0,028
Energía eléctrica	kWh	0,85	0,495	0,420
Vapor	Kg	0,30	2	0,600
Mano de obra	hxh	45	0,040	1,800
Coste Sección				4,402
<b>c) Precipitación de uranato amónico:</b>				
Amoniaco	Kg	16,5	0,17	2,80
Energía eléctrica	kWh	0,85	0,19	0,16
Vapor	Kg	0,30	0,50	0,15
Mano de obra	hxh	45	0,069	3,11
Coste Sección				6,22
<b>d) Precipitación de peróxido de uranio:</b>				
Aproximadamente igual que c, más agua oxigenada	Kg	20	0,53	10,60
Coste Sección				16,82
Distribución por conceptos y productos				
Concepto	Pts/Kg U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>			
	Peróxido de uranio	Diuranato amónico	Disolución pura de nitrato de uranio	
Reactivos	19,10	8,59	5,79	
Vapor y energía eléctrica	1,58	1,58	1,27	
Mano de obra	5,38	5,38	2,27	
Costes operación	26,06	15,55	9,33	

Fig. 5.- Diagrama de flujo de la planta de purificación de concentrados del Centro Nacional de Energía Nuclear "Juan Vigón"

TABLA III

COSTES DE OPERACION EN PURIFICACION DE CONCENTRADOS

