

Desarrollo del proceso hidrometalurgico
para la obtención de yellow cake a
partir de un mineral argentino

development of the hydrometalurgical
process for the obtaining of yellow
cake from an argentine ore

Chocron M.
Díaz V.A., Arias M.J.
Kinbaum, A.

Gerencia Química. GASNA. Comisión Nacional de Energía Atómica. Av. Gral. Paz
1499; CP: 1650, San Martín, Pcia. de Buenos Aires, Argentina.
chocron@cnea.gov.ar; vdiaz@cnea.gov.ar; marias@cnea.gov.ar; alejandrokinabaum@cnea.gov.ar



RESUMEN

Se estudió en el DQPIN* de CNEA, el proceso hidrometalúrgico para la extracción de uranio partiendo desde un mineral que contiene uranio y molibdeno en concentraciones similares.

Se han estudiado diferentes maneras de lograr dicha separación, llegando a obtener un yellow cake de alta pureza mediante la implementación de una lixiviación ácida en tanque agitado seguida de una extracción por solventes, y finalmente una reextracción selectiva en dos etapas donde se obtiene la solución concentrada en uranio con las especificaciones necesarias para ser precipitada.

Este trabajo resume dichos procesos, además, detalla algunos problemas y soluciones hallados durante el estudio del mineral, como ser la formación de emulsiones estables durante la extracción que derivaron en importantes modificaciones del diseño para alcanzar resultados exitosos.

Los principales resultados del trabajo fueron: en la etapa de lixiviación se logró extraer entre un 85-95% de U y 80-90% de Mo, se obtuvieron lixiviados de alrededor de 0,6 relación Mo/U.

En la etapa de extracción por solventes se obtuvo una concentración en fase orgánica de 3500-4000 mg/L de U con relación Mo/U entre 0,15 y 0,6. En la etapa posterior de reextracción selectiva se logró la separación de ambos elementos mediante la implementación de dos operaciones consecutivas donde se utilizaron soluciones de NaCl 0,1M a pH 1 y Na₂CO₃ 0,1M como agentes reextractantes.

Finalmente la solución obtenida con 18-20g/L de U fue precipitada usando NH₄OH.

Como conclusión, el desarrollo se considera técnicamente factible y al efecto se presenta un diagrama de operaciones a nivel de ingeniería conceptual.

*Departamento de Química y Procesos en Instalaciones Nucleares.

Palabras Clave: procesamiento de minerales, hidrometalurgia, ura-

nio, molibdeno.

ABSTRACT

The Hydrometallurgical Process for the uranium extraction from argentine ore, which had U and Mo in similar concentration, was development by DQPIN* of CNEA.

Different processes have been studied to obtain a high purity yellow cake through the implementation of a acid conventional leaching process, followed by a solvent extraction separation and finally a stripping selective in two steps, where a solution with necessary characteristics for uranium precipitation is obtained.

This work summarizes the processes involved and details some problems and solutions founded during the development, like the stable third phase formation during extraction process, which derived in a design modification.

The main results were: 85-90% of and 80-90% of Mo in the leaching process were extracted, the leaching solution had a relation of Mo/U 0.6. In the solvent extraction step a 3500-4000mg/l of U was concentrated in the organic phase, with a relation of Mo/U 0.15 and 0.6. The separation of both elements U and Mo with two selective stripping steps was achieved. NaCl 0,1M to pH=1 and Na₂Co₃ 0,1M solutions were used like stripping agents.

Finally, the solution obtained with 18-20 g/L of U was precipitated with NH₄OH.

In conclusion, the process developed for the extraction and concentration of U is technically feasible.

*Departamento de Química y Procesos en Instalaciones Nucleares.

Keywords: mineral processing, hydrometallurgy, uranium, molybdenum.

INTRODUCCIÓN

El siguiente trabajo resume toda la serie de procesos desarrollados a escala laboratorio en la DPQI de Gerencia Química de CNEA para

el tratamiento químico de un mineral específico argentino para la producción de yellow cake, haciendo especial hincapié en los procesos vinculados a la purificación y concentración del mismo.

En la figura 1 se detalla el Flow Sheet del proceso desarrollado.

Principales características del mineral en estudio

El mineral en estudio tiene un contenido de Uranio de alrededor de 1000 mg/kg de U, teniendo una gran heterogeneidad entre las diferentes zonas y capas del yacimiento.

Su principal característica es que posee grandes cantidades de molibdeno asociadas y, en muchos casos, muy similares a las concentraciones de uranio.

Descripción de los procesos asociados

Proceso: Blending

El blending tiene como finalidad homogeneizar el mineral que ingresa a la planta para su tratamiento, logrando una concentración constante. Para este mineral que es altamente heterogéneo, este paso es de gran importancia.

Además, dadas las características del mineral, se recomienda que se considere también la concentración de molibdeno presente, limitando la relación Mo/U en 0,6.

Proceso: Molienda (Tamaño de partícula de mineral)

Este proceso no se ha estudiado en nuestro laboratorio. Durante el análisis de este mineral las muestras fueron recibidas molidas desde la regional Mendoza, sin embargo, hay establecidos ciertos parámetros básicos para esta etapa, producto del análisis de la etapa posterior (lixiviación) con dos tipos de mallas: #<20 y #<80.

Finalmente, los parámetros son:

Rango de tamaño de partícula: >0,053 a <0,84 (mm), lo que corresponde a una malla de tamiz <20.

Proceso: Lixiviación Dinámica Global Ácida

[1] El primer paso para comenzar con los procesos de purificación

y concentración de uranio, es la extracción del mismo desde la fase sólida (mineral) hacia la fase líquida (denominada lixiviado), con el propósito de obtener el elemento de interés en fase acuosa para su posterior tratamiento. -.

Se propone el proceso de lixiviación convencional en tanque agitado en medio ácido para este mineral, surgido a raíz de los estudios de laboratorio. Este proceso se realiza utilizando una temperatura de 40°C y un tiempo de residencia aproximado de 8 horas. La solución lixivante es de ácido sulfúrico y se agrega como oxidante, dióxido de manganeso.

Para la corriente 06 – Pulpa los parámetros del sólido son los especificados en el inciso Proceso de Molienda. Este sólido se encuentra formando una pulpa de 56% p/p de sólidos.

Los valores para las corrientes 19 – H₂SO₄ (solución lixivante) y corriente 20 – MnO₂ (oxidante) fueron establecidos en 130 Kg/tn mineral y 15 Kg/tn mineral, respectivamente.

El proceso propuesto requiere del control de ciertas variables para su correcto funcionamiento como ser: pH<=1 y un ORP de entre 400 y 500 mV. Se obtiene una recuperación de U (eficiencia de extracción) > 85%, con una concentración de U presente en el lixiviado de entre 900 y 1200 mg/L, y con una relación Mo/U<= 0,6. Como la lixiviación en medio ácido no es un proceso selectivo, el uranio pasa a la fase acuosa acompañado de todas las impurezas que están presentes en el mineral de origen, por lo que serán necesarias posteriores etapas, utilizando otros procesos, para su purificación. (Ver Figura 1),

Proceso: Sedimentación

[2] El objetivo de esta etapa radica en la separación completa de la solución lixiviada obtenida, de los sólidos de la pulpa.

La presencia de sólidos en el lixiviado es perjudicial para las etapas posteriores de tratamiento. Las partículas sólidas actúan como centros de nucleación y crecimiento de granos, y su presencia aumenta significativamente las probabilidades de precipitación durante las operaciones posteriores que se llevan a cabo en estado líquido.

En planta, la separación sólido – líquido se realiza mediante espe-

sadores, en donde la separación se logra por decantación del sólido. Como el sólido decantado (mineral agotado) siempre va acompañado de solución conteniendo uranio, es necesario agregar etapas de lavado del sólido. La corriente de lavado (corriente 22) y la pulpa proveniente de la etapa de lixiviación fluyen en contracorriente. Por el primer espesador sale el lixiviado libre de sólidos y por el último espesador sale el mineral agotado. A la corriente de lavado se le agrega un producto floculante para mejorar la decantación del sólido. (Ver Figura 1)

Se han realizado ensayos preliminares sobre esta etapa en donde se encontró que el mejor resultado estaba dado por el floculante PAP 3400 (de Link Chemical) variando su concentración entre: 0,1 y 0,05 g/kg. Al finalizar la etapa se espera que la cantidad de sólidos en suspensión no supere el 0,5%, si esto no se alcanza se requerirá la realización de un filtrado adicional.

Subproceso Opcional: Filtrado

Se propone desde la DPQI que la planta disponga de una estación de filtrado, de uso opcional, la cual entrará en operación en el caso que se detecten inconvenientes y desviaciones en los resultados evaluados en la corriente de salida del proceso anterior de sedimentación (corriente 08 – Lixiviado).

Se utiliza para tal fin, filtros de vacío como el filtro de tambor, de disco, horizontal, de cinta o filtros de presión (filtro prensa o de arena).

Proceso: Extracción por Solventes [3][4]

Subproceso: Extracción

El proceso de extracción por solventes se utiliza con el fin de purificar y separar el uranio del resto de las impurezas presentes en el lixiviado.

En función de los resultados de los estudios realizados para este proceso, el mismo se desarrolla en un sistema de cuatro etapas de agitación-decantación en serie a contracorriente. Cada etapa cuenta con un mezclador y un decantador. En forma global, cada etapa de agitación-decantación tiene una relación de fases Acuoso/Orgánico de 3/1, para lograr la concentración del uranio.

Experimentalmente se encontró que un mayor volumen de fase acuosa respecto de la fase orgánica en el mezclador, daba como resultado fase acuosa continua durante el mezclado, lo que llevaba a la formación de emulsiones estables que representaban un gran inconveniente en el momento de la separación. Los problemas de formación de emulsiones estables fueron resueltos estudiando la manera de invertir la fase continua durante el mezclado.

En los laboratorios de la DPQI se construyó una planta de cuatro etapas a contracorriente continua en pequeña escala donde en el mezclador de cada etapa se agregó un reciclo interno para mantener el caudal neto de fase orgánica por encima del de la fase acuosa, y así lograr un mezclado con fase orgánica continua. Esta solución dio excelentes resultados, la misma fue aplicada para los ensayos siguientes y también puede ser implementada a gran escala.

Respecto del estudio de la conformación y los valores de los parámetros del proceso se ha establecido:

La corriente 30 – Solvente está conformada por Alamine 336 ® de Basf S.A. con una concentración del 0,1 M., Isononanol (YPF S.A.) al 5% v/v, en una matriz de kerosene SolShell 2046 (Shell Co.).

Al final del proceso, luego de tener contacto con el lixiviado, la misma deberá presentar las siguientes características: Una concentración de U de entre 3500 a 4000 mg/L y una relación Mo/U mayor a 0,15 y menor a 0,6. También es posible verificar la salida de la fase acuosa corroborando que haya menos de 15 mg/L de U, si no es así, sería conveniente recircular dicha fase. (Ver Figura 1).

Subproceso: Lavado

El lavado intermedio entre la extracción y la reextracción por solventes puede dividirse en dos líneas según el contenido de Mo presente.

Si la relación Mo/U es mayor a 0,2 pero menor de 0,6, es conveniente realizarle un lavado con solución H_2O_2 1,5%, para la oxidación completa del Mo y de esta manera evitar la precipitación de un complejo formado por el Mo y el extractante en la interfase.

Si la relación Mo/U de la fase orgánica proveniente del proceso

de extracción es menor a 0,2, es posible realizar un lavado con una solución de H_2SO_4 1M, y evitar la adición de H_2O_2 al sistema, disminuyendo el costo de operación.

Estos lavados, en ambos casos, deberían realizarse en tres etapas de agitación-decantación.

Subproceso: Reextracción Selectiva

Luego de la extracción para la purificación del U, se realiza una reextracción con el fin de obtener una solución acuosa concentrada de U para la precipitación final.

Dado que el Mo acompaña al U también durante este proceso, la reextracción se realiza mediante el contacto de la fase orgánica con dos soluciones reextractantes de forma consecutiva.

La primera de ellas es una solución de NaCl 1M a pH1 (este pH es alcanzado por la adición de H_2SO_4), con la cual, la mayor parte del U abandona la fase orgánica separándose selectivamente del Mo. Al finalizar esta etapa, la solución orgánica (corriente 35 – solvente cargado con Mo) se contacta con solución de Na_2CO_3 1M para la eliminación del Mo y de cualquier otra impureza restante.

El contacto de la fase orgánica cargada con la solución de NaCl, se da en cuatro etapas de agitación-decantación en contracorriente con una relación de fases A/O = 1/7. Luego de esto, se obtiene una solución acuosa con una concentración de U de entre 18000 a 20000mg/L, con una relación Mo/U \leq 0,005, debido a las características selectivas del proceso.

Luego de la primera etapa con NaCl, la fase orgánica (sin U, pero aún con Mo) sigue camino hacia la segunda etapa de reextracción con Na_2CO_3 , este proceso se lleva a cabo en dos etapas de agitación-decantación con una relación A/O de 1/5. Se espera que al finalizar esta etapa, la fase orgánica presente un valor de concentración de Mo menor a 10 mg/L.

Proceso: Precipitación

[4] [5] [6] Este último paso se lleva a cabo utilizando amoniaco, o en fase acuosa, hidróxido de amonio. El proceso de precipitación

involucra una reacción química de neutralización exotérmica que genera gran cantidad de calor, así mismo, el aumento de temperatura favorece la formación de un sólido con características físicas altamente favorables para su posterior filtrado y manejo y también favorece la selectividad del uranio frente al molibdeno. Dado esto, se especifica realizar la precipitación manteniendo una temperatura del sistema alrededor de los 55 °C, aprovechando el calor liberado por la reacción.

La solución a precipitar es la proveniente de la fase de reextracción selectiva con NaCl (corriente 12 – Solución acuosa cargada con U). Este proceso tiene un consumo de base de 210 ml/L de solución a precipitar. (Ver Figura 1).

El resultado final de este proceso será un precipitado cuyo contenido de U sea mayor a 70% m/m, una concentración de Mo menor a 0,6 % m/m y una recuperación de U de al menos 98%.

CONCLUSIONES

Es técnicamente factible la extracción del U desde el mineral en estudio. A partir de los resultados experimentales obtenidos se pudieron proponer valores para las diferentes variables de los procesos, así como diferentes sugerencias para la operación de los mismos.

Los principales resultados del trabajo fueron: en la etapa de lixiviación se logró extraer entre un 85-95% de U y 80-90% de Mo, se obtuvieron lixiviados de alrededor de 0,6 relación Mo/U.

En la etapa de extracción por solventes se obtuvo una concentración en fase orgánica de 3500-4000 mg/L. de U con relación Mo/U entre 0,15 y 0,6. En la etapa posterior de reextracción selectiva se logró la separación de ambos elementos mediante la implementación de dos operaciones consecutivas donde se utilizaron soluciones de NaCl 0,1M a pH 1 y Na₂CO₃ 0,1M. como agentes reextractantes.

Finalmente la solución obtenida con 18-20g/L de U fue precipitada usando NH₄OH

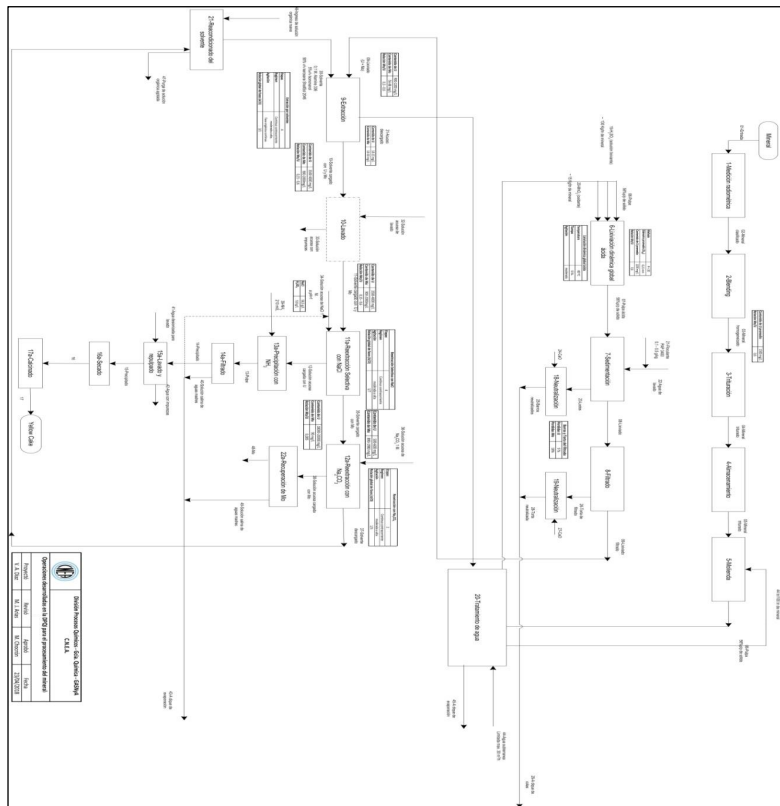


Figura 1. Flow Sheet .

REFERENCIAS

1. Massart, D.L., Vandeginste, B.G.M., Buydens, L.M.C., De Jong, S., Lewi, P.J., Smeyers-Verbeke, J., 1997. Handbook of Chemometrics and Qualimetrics. Elsevier, Amsterdam.
2. Perry's chemical engineers' handbook. — 7th ed. 1999. Chapter 18. Liquid-Solid operations and Equipment.
3. Ritcey, G.M. & Ashbrook, A.W., (1979) Solvent Extraction, Principles and Applications to *Process Metallurgy—Part II*. Elsevier Scientific Publishing Co., p. 1.

4. Merritt, Robert C., The Extractive Metallurgy of Uranium, Colorado School of Mines Research Institute". U.S. Atomic Energy Commission. 1971
5. B. Narasimha Murty, Palanki Balakrishna, R.B. Yadav, C. Ganguly, 2000. Influence of teperature of precipitation on agglomeration and other poder characteristics of ammonium diuranate. Nuclear Fuel Complex, Special Materials Plant, Hyderabad 500 062, India.
6. R. Gupta, V.M. Pandey, 2003. Study of an improved technique for precipitation of uranium from eluted solution. Uranium Corporation of India Limited. India.