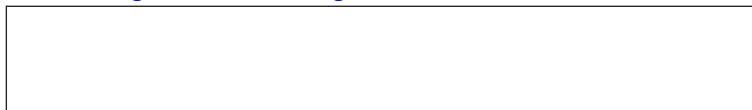


Purificación de uranio mediante
extracción por solventes a partir de
biolixiviados

Uranium purification through solvent
extraction from biological leaching

Patricia Díaz³
Mauricio Chocrón¹
Daniela E. Camporotondi²
María Jimena Arias^{1*}

¹Gerencia Química.GASNA.Comisión Nacional de Energía Atómica. Av.Gral. Paz 1499. San Martín, Pcia.de Buenos Aires, Argentina. ²Departamento de Aplicaciones Agropecuarias, Centro Atómico Ezeiza, Comisión Nacional de Energía Atómica, Presbítero González y Aragón 15, Buenos Aires, Argentina. ³Carrera de Especialización en Aplicaciones Tecnológicas de la Energía Nuclear, Instituto Sábato, Argentina.



RESUMEN

En el presente trabajo se estudia la purificación del uranio proveniente del proceso de biolixiviado de colas de mineral mediante el proceso de extracción por solventes implementando aminas terciarias. El mineral estudiado contiene concentraciones similares de Uranio y Molibdeno. Se estudió la incorporación del biolixiviado a la corriente de lixiviado químico proveniente de la lixiviación convencional ácida del mineral, en distintas proporciones.

Se realizaron ensayos de extracción por solvente mediante la metodología CSCB (Contactos Simples Consecutivos en Batch), en cuatro etapas, con una relación de fases Orgánico/Acuoso= 1/3.

Para realizar los ensayos, se utilizaron mezclas de lixiviado químico y biolixiviado proveniente de la biolixiviación de las colas de mineral, en proporciones de 10%, 30%, 50% y 100% de biolixiviado.

El mayor rendimiento de extracción de Uranio se alcanza con la mezcla al 50% de biolixiviado (98%). Al trabajar con la mezcla al 10% de biolixiviado se obtiene mayor concentración de Uranio en la fase orgánica pero menor rendimiento de extracción (81%), esto se debe a que el biolixiviado diluye la corriente de lixiviado por su baja concentración de Uranio.

Al trabajar con 100% de biolixiviado, se produce la formación de una tercera fase estable.

La purificación de Uranio utilizando mezclas de lixiviado químico y biolixiviado, por extracción por solventes es factible. Las mezclas más favorables son las que contienen entre un 30 y 10% de biolixiviado.

Palabras Clave: hidrometalurgia, extracción por solvente, uranio.

ABSTRACT

The solvent extraction process with tertiary amines to the purification of Uranium from the minerals tails bioleaching was studied. The argentine uranium ores used had a similar concentration of Uranium and Molybdenum.

The incorporation of bioleaching in different proportion to the leaching stream from acid conventional leaching was analyzed.

Laboratory tests were made with the Consecutive Simple Batch

Contact (CSBC) method which simulates at lab-scale a counter-current multi-stage process, with four stage and phase relationship organic/aqueous = 1/3.

Solution with 10%, 30%, 50% and 100% of bioleaching were used in CSCB tests.

The highest yield of uranium extraction (98%) is reached with the 50% blend of bioleaching. When used the 10% blend of bioleaching, the highest uranium concentration in the organic phase was obtained, but yield extraction was lower (81%), this is because the low uranium concentration in the bioleaching dilutes the leaching stream.

During the extraction with 100% of bioleaching solution the crud formations in the interface was observed.

The uranium extraction from blending of chemical leaching and bioleaching is feasible. The most favorable blending for this process has 10% and 30% of bioleaching.

Keywords: hydrometallurgy, solvent extraction, uranium, bioleaching.

INTRODUCCIÓN

La DPQI* de la CNEA desarrolló un proceso hidrometalúrgico para la obtención de uranio a partir de un mineral argentino, la principal característica del mineral estudiado es la presencia de molibdeno en concentraciones similares a la del uranio.

El proceso hidrometalúrgico desarrollado tiene como etapas principales la lixiviación química convencional en medio ácido y su posterior purificación mediante extracción por solventes. La lixiviación química convencional permite obtener rendimientos entre el 80-90%, quedando entre el 10-20% del uranio en las colas de mineral, el cual es de interés su recuperación por motivos económicos y ambientales.

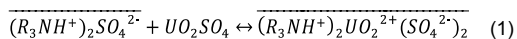
La biolixiviación consiste en la solubilización de un determinado metal bajo la acción directa o indirecta de microorganismos. Entre sus características podemos mencionar: mejor eficiencia de extracción en minerales de baja ley, disminución en el costo de producción, y disminución del uso de grandes cantidades de ácido. Por lo que es un proceso factible para la recuperación del uranio en las colas de mineral.

Por tal motivo se llevaron a cabo una serie de ensayos estudiando la factibilidad de la recuperación de uranio en las colas de mineral a

partir de la biolixiviación. En la biolixiviación, se emplea un medio de cultivo con inóculos de *Acidithiobacillus ferrooxidans* y *Acidithiobacillus thiooxidans*, agua acidificada y solución ácida lixiviada luego de haber sido extraído el U y Mo en la etapa de purificación (lixiviado agotado).

Con el objetivo de optimizar el proceso ya estudiado y elevar el rendimiento de la producción de uranio, se estudió la posibilidad de introducir el biolixiviado obtenido de las colas de mineral en el proceso convencional establecido para su purificación, el cual consiste en la purificación mediante la extracción por solventes, utilizando un extractante (amina terciaria) selectivo hacia el uranio.

En dicho proceso se produce un intercambio aniónico líquido, entre el complejo metálico aniónico presente en la fase acuosa y el ión sulfato presente en el compuesto aminado orgánico, logrando pasar el uranio a la fase orgánica (ecuación 1). El compuesto aminado forma el par Iónico o sal ($R_3NH^+L^-$) donde R representa a un grupo carbonado de cadena larga. Dicha sal de amina es altamente soluble en fase orgánica, como ser kerosene, y prácticamente insoluble en fase acuosa. El intercambio se produce en la interface o en la fase acuosa donde hay una baja concentración de amina disuelta [1].



*DPQI: División de Procesos Químicos e Ingeniería.

PARTE EXPERIMENTAL

Características de las fases

Las soluciones empleadas en los ensayos para la fase acuosa son mezclas de lixiviados resultantes del proceso de lixiviación ácida convencional del mineral y de soluciones lixiviadas proveniente del proceso de biolixiviado de las colas de dicho mineral.

Las soluciones son previamente filtradas para la eliminación de sólidos y para ello se utiliza un sistema de vacío y papel de filtro 595 S&S.

Posteriormente las soluciones se mezclan en distintas proporciones, para obtener soluciones de 10%, 30%, 50% y 100% de biolixiviado, Tabla 1.

La composición de la fase orgánica fue de, 0,1 M. Alamine® 336

como extractante, 5% v/v isononanol como modificador en kerosene (SolShell 2046_AR) como diluyente.

Previo a los ensayos la fase orgánica fue pre-acondicionada para su protonación, dicho proceso consistió en contactar la fase orgánica con una solución de ácido sulfúrico a pH=1. En este proceso la amina extrae el ácido de la solución acuosa para formar la sal de amina o el par iónico polar (R₃NH⁺L⁻) en la fase orgánica (ecuación 2), el cual es capaz de interactuar con la especie metal [1].

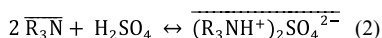


Tabla 1: Concentraciones de uranio y molibdeno

Corriente	[U] (mg/L)	[Mo] (mg/L)
Lixiviado convencional	1473,13	679,24
Bioliixiviado (100%)	27,73	21,18
Bioliixiviado 50 % + Lixiviado convencional 50 %	714,94	328,01
Bioliixiviado 30 % + Lixiviado convencional 70 %	1062,09	501,30
Bioliixiviado 10 % + Lixiviado convencional 90 %	1394,25	680,59
Bioliixiviado* 30 % + Lixiviado convencional 70 %	890,00	118,00

*Bioliixiviado proveniente del ensayo de bioliixiviación utilizando “lixiviado agotado”

Metodologías Experimentales

Se implementó la metodología CSCB (Contactos Simples Consecutivos en Batch) para la realización de los ensayos de extracción.

La metodología CSCB [3] es usada para simular a escala laboratorio una extracción en multietapa a contracorriente continua (Figura 1), adoptando que cada contacto es una etapa de extracción ideal, donde se alcanza el equilibrio. La fase acuosa y la fase orgánica son puestas en contacto y luego separadas siguiendo una serie de contactos en batch. Estos contactos sucesivos producen un efecto semejante a un proceso continuo en estado estacionario. Cada contacto representa una agitación seguida de una decantación de las fases.

En forma experimental la mezcla se realiza en un vaso de precipitados mediante agitación mecánica y la separación de las fases en una ampolla de decantación.

El sistema de extracción de uranio se construye para cuatro etapas, con una relación de fases orgánico/acuoso igual a 1/3 ($O/A=1/3$). El número de etapas y relación de fases óptima se determinó mediante el método gráfico de McCabe-Thiele en función de las isoterms obtenidas en un estudio previo [2].

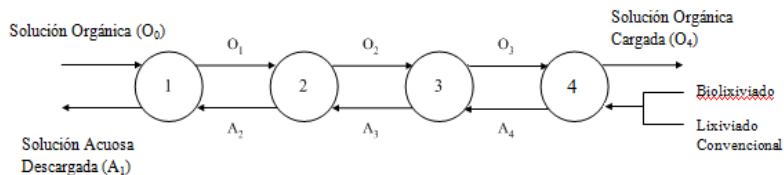


Figura 1: Esquema CSCB de 4-etapas en contracorriente

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se realizaron cinco ensayos variando el porcentaje de biolixiviado en la solución acuosa de entrada. Tanto el tiempo de agitación como la velocidad de agitación fueron constantes (90 segundos de agitación y una velocidad de 723 rpm).

En todos los ensayos se observó que la fase continua fue la acuosa. En la Tabla 2 se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 2: Condiciones y resultados de los ensayos de CSCB de extracción.

Ensayo N°	Fase Acuosa	Fase Orgánica Cargada			R(O/A)	Solución Acuosa Descargada			Extracción	
		U - mg/L	Mo - mg/L	Mo/U		U - mg/L	Mo - mg/L	Mo/U	%U	%Mo
1	50 % lixiviado + 50 % biolixiviado	2.102	822,36	0,39	1/3	14,17	53,89	3,80	98,0	83,6
2	70% lixiviado + 30% biolixiviado	3.186	1.504	0,47	1/3	352,2	157,4	0,45	66,8	68,6
3	90 % lixiviado + 10 % biolixiviado	3.387	1.485	0,44	1/3	265,2	185,7	0,70	80,98	72,7
4	100 % biolixiviado	53,67	58,08	1,08	1/3	9,84	1,82	0,18	64,5	91,4
5	70% lixiviado + 30% biolixiviado*	2.670	334,26	0,13	1/3	0,04	6,58	153	99,9	94,4

*Biolixiviado proveniente del ensayo de biolixiviación utilizando "lixiviado agotado"

El mayor porcentaje de extracción se alcanza con 50 % de biolixiviado seguido del empleo de 10 % de biolixiviado, a pesar del elevado rendimiento con 50 % de biolixiviado, en las condiciones en que se emplean 10 % y 30 % de biolixiviado se obtiene mayor concentración de uranio en la fase orgánica, figura 1. Esto se debe a que el biolixiviado al mezclarse con el lixiviado convencional diluye dicha corriente por poseer baja concentración de U.

Con respecto al molibdeno, se obtiene un mayor porcentaje de extracción trabajando con 100 % de biolixiviado aunque la extracción del uranio no se ve muy favorecida.

En el ensayo realizado con el biolixiviado proveniente de la biolixiviación reutilizando la corriente de “lixiviado agotado”, se decidió trabajar con la composición 90% de lixiviado y 10% de biolixiviado, se obtuvo un elevado porcentaje de extracción para el uranio como para, similar a lo alcanzado con el 50%. La extracción del molibdeno también se vio favorecida, alcanzando una extracción superior a la obtenida al trabajar con 100% de biolixiviado.

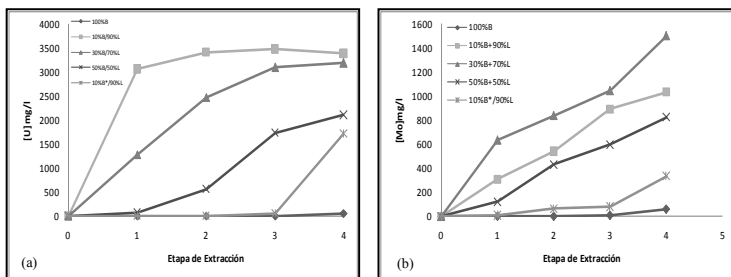


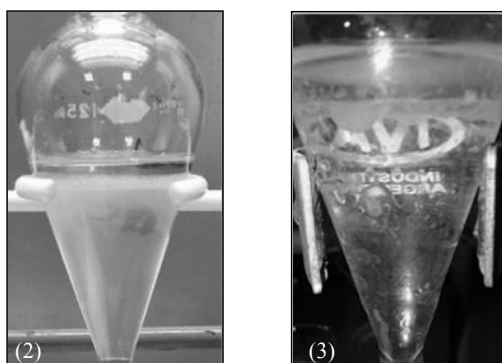
Figura 1: Concentración de U (a) y concentración de Mo (b) en fase orgánica.

Al trabajar con 30% de biolixiviado en solución se observa formación de tercera fase o emulsión semiestable, figura 2, la cual se puede eliminar modificando el comportamiento del sistema con respecto a la fase continua. Si se mantiene continua la fase orgánica, se reduce la tendencia a la formación de emulsión, para ello se debe contar con un sistema que tenga un elevado reciclo de solvente que asegure la fase orgánica continua. En el laboratorio la continuidad de la fase orgánica podría lograrse mediante el agregado de la fase acuosa en forma de goteo sobre la fase orgánica mientras se está agitando [3].

Durante la extracción con 100% de biolixiviado se produjo la for-

mación crud en la interface orgánica - acuosa del sistema [figura 3]. La presencia del crud no dificultó la realización del ensayo, pero si se observó pérdida de solvente. La formación de emulsiones estables en los sistemas pueden deberse a la presencia de las bacterias y su medio de cultivo y micro-partículas, que no fueron eliminadas durante la filtración. Una de las posibles soluciones para la eliminación del crud formado es el agregado de reactivos químicos (Ej. Ácido sulfúrico).

En el ensayo realizado con el biolixiviado proveniente de la biolixiviación reutilizando la corriente de “lixiviado agotado”, no se observó formación de tercera fase ni crud.



Figuras 2 y 3: Formación de emulsión semiestable en 30% de biolixiviado (2) y Formación de crud en 100% biolixiviado (3)

CONCLUSIONES

La purificación de uranio y molibdeno mediante extracción por solventes es posible empleando mezcla de lixiviado químico y biológico. Las proporciones que resultan más convenientes son las que contienen 30 % y 10 % de biolixiviado, en el primer caso se logra una alta concentración de uranio y molibdeno sin formación de tercera fase, a pesar de su bajo porcentaje de extracción, mientras que en el segundo, se alcanza la mayor concentración de uranio en la fase orgánica (3387mg/l). Sin embargo en esta última se observa la formación de una emulsión en el sistema, la misma puede revertirse haciendo que la fase continua sea la orgánica mediante la recirculación de fase orgánica al sistema.

Los mayor porcentajes de extracción se logra con la mezcla al 50%

de biolixiviado (98%) y con la mezcla al 10% de biolixiviado utilizando lixiviado agotado, pero la concentración de U alcanzada en la fase orgánica es menor debido a su baja concentración en las mezclas.

Al trabajar con 100% de biolixiviado se observa la formación de crud en la interface, el cual queda adherido a las paredes provocando pérdida de fase orgánica.

AGRADECIMIENTOS

A los representantes de BASF-TheChemicalCompany y Shell Chemical Co. en Argentina por la provisión de muestras.

REFERENCIAS

1. Ritcey, G.M. and Ashbrook, A.W., "Solvent Extraction, Principles and Applications to Process Metallurgy—Part I", Elsevier Scientific Publishing Co., Canada, 31-32, 208-209, (1979).
2. La Gamma, A.M., Becquart, E.T. & Chocrón, M. "Solvent Extraction and Purification of Uranium (VI) and Molybdenum(VI) by Tertiary Amines from Acid Leach Solutions". International Solvent Extraction Conference, vol. 1, pp. 263–268. (ISEC 2008).
3. Chocrón M., Arias M. J., Díaz V. A., Avato A. M., "Solución al Problema de Formación de Emulsiones Estables Durante el Proceso de Extracción por Solventes de Uranio con Aminas Terciarias". PIPP 2013.
4. R. Merritt. "The Extractive Metallurgy of Uranium. Colorado School of Mines Research Institute". U.S. Atomic Energy Commission, pp 199-201. 1971