

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
GERENCIA DE MATERIAS PRIMAS

Hidrometalurgia

RECUPERACION HIDROMETALURGICA DE UN MINERAL DE
URANIO, NIQUEL Y ARSENICO.-

SOLER, Carlos T. ; LOPEZ PARDO, Jorge E.

1964

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

- GERENCIA DE MATERIAS PRIMAS -

Servicio de Hidrometalurgia

" RECUPERACION HIDROMETALURGICA DE UN MINERAL DE
URANIO, NIQUEL Y ARSENICO "

SOLER, Carlos T.

LOPEZ PARDO, Jorge T.

División Desarrollo de Procesos

- XIIa. SESIONES QUIMICAS ARGENTINAS -

RECUPERACION HIDROMETALURGICA DE UN MINERAL DE URANIO,

NIQUEL Y ARSEENICO

I - ANTECEDENTES.

- a- Yacimientos niquelíferos en la República Argentina.
- b- El concentrado estudiado del mineral "San Santiago".

II - RECUPERACION.

- a- Elección del proceso.
- b- Esquematización del proceso.
- c- Lixiviación.
- d- Extracción selectiva de uranio por solventes.
- e- Precipitación de arsénico.
- f- Precipitación de hidróxido de níquel (1a. etapa)
- g- Redisolución del hidróxido de níquel (1a. etapa)
- h- Precipitación de hidróxido de níquel (2a. etapa)
- i- Redisolución del hidróxido de níquel (2a. etapa)
- j- Cristalización de sulfato de níquel.

III - CONCLUSIONES.

IV - BIBLIOGRAFIA.

RESUMEN

Se sugiere una solución hidrometalúrgica para el beneficio de un concentrado por flotación del mineral "SA" SANTIAGO (La Rioja). Este concentrado contiene:

U	0,94 %
W1	2,36 %
As	3,61 %

El esquema propuesto de tratamiento es el siguiente:

- 1) Lixiviación sulfúrica.
- 2) Extracción selectiva del uranio por solventes amínicos.
Recuperación del uranio por precipitación.
- 3) Separación del arsénico por precipitación como arseniato férrico a pH regulado.
- 4) Recuperación del níquel por precipitación del hidróxido, a pH regulado y posterior redisolución con ácido sulfúrico. Cristalización del sulfato de níquel.

I - ANTECEDENTES.

a- Yacimientos niquelíferos en la República Argentina:

En nuestro país sólo se tiene conocimiento de la existencia de dos yacimientos de níquel, las minas "San Santiago" en la Provincia de La Rioja y "La Wiquelina" en la provincia de Salta.

La primera es conocida desde mediados del siglo pasado habiéndose exportado algunos seleccionados de níquel hacia fines del siglo.

Por las informaciones que se disponen, ninguno de los depósitos mencionados permite albergar esperanzas de lograr reservas interesantes, a juzgar por sus características geológicas. (1)

b- El concentrado estudiado del mineral "San Santiago"

En los años 1951 y 1952 se extrajeron 76 toneladas de mineral seleccionado con leyes medias de 17.8% de Ni, 1.1% de U3O8 y 18,6% de As.

Este producto fué procesado por flotación, obteniéndose dos concentrados, uno de los cuales, el más rico en uranio, es objeto del presente trabajo. Está constituido por 39 toneladas, con leyes medias de 0,94% de U, 2,36% de Ni y 3,61% de As, equivalentes, teóricamente, a 370 kg de U, 920 kg de Ni y 1410 kg de As. El concentrado contiene además, 3,26% de Fe, 0,11% de Mn, 12,8% de SiO2, 10,3% de R2O3, 20,4% de Ca y % de Mg.

Las principales especies mineralógicas observadas son uraninita, pechblenda (óxidos de uranio), niquelina (arseniuro de níquel), anabergita (arseniato de níquel), abundante calcita y cuarzo.

II - RECUPERACION.

a- Elección del proceso.

El proceso ensayado para la recuperación de uranio y níquel está fundado en la conveniencia de obtener el níquel como subproducto de uno de los procesos hidrometalúrgicos para recuperación de uranio, actualmente operado por la C.V.F.A., con el consiguiente aprovechamiento de las instalaciones existentes.

Ello se debe a que el tamaño de la partida, 39 t, limita la aplicación de alguno de los procesos tradicionales para recuperación de níquel, como los pirometalúrgicos por ejemplo, inclinándose la elección hacia los procesos hidrometalúrgicos, para los que se poseen los equipos y experiencia necesaria.

Imbuerta esta línea hidrometalúrgica se realizaron los ensayos correspondientes, que permitieron llegar a la solución que en este trabajo se propone.

b- Esquemmatización del proceso.

El proceso ensayado consiste a grandes rasgos, en las siguientes etapas:

- 1) Lixiviación del mineral con ácido sulfúrico diluido y oxidantes.
- 2) Extracción selectiva del uranio por solventes aminados. Recuperación del uranio por precipitación.
- 3) Separación del arsénico por precipitación como arseniato férrico, con cal a pH 4.
- 4) Recuperación del níquel por precipitación en dos etapas del hidróxido a pH 7,6 y 8.3 y redisolución con ácido sulfúrico. Cristalización del sulfato de níquel.

Se detallan a continuación cada una de estas etapas.

c- Lixiviación.

Se aplicó lixiviación por agitación mecánica. Se estudió la influencia de las distintas variables para obtener los máximos rendimientos con los menores costos, determinándose las siguientes condiciones de operación:

Consumo de ácido : 750 kg de $\text{SO}_4 \text{H}_2$ /t de mineral
pH : 0,8
Consumo de oxidante : 50 kg de H_2O_2 200 vol/t mineral
Temperatura : ambiente
Tiempo de agitación : 18 horas
Relación líquido/sólido : 2/1
Granulometría : - ~~40~~ 40 Serie Tyler.

En dichas condiciones se obtienen los siguientes rendimientos de recuperación:

Uranio : 98%
Níquel : 97%
Arsénico: 80%

Entre los oxidantes también se ha estudiado el uso del bióxido de manganeso, como luego veremos, cuyo consumo es de 48 kg/t pero tiene el inconveniente de aumentar la impurificación del sulfato de níquel.

La operación de filtrado no ofrece inconvenientes. La solución reunida con la primera fracción de lavado (aproximadamente 1/3 del total) se destina a extracción por solventes. El resto de los líquidos de lavado vuelve al ataque.

La solución que va a la operación siguiente tiene la siguiente composición:

U 0,26%, W1 0,63%, Fe 0,84%, As 0,8%, Mg 0,75% y
R203 1,5%.

d- Extracción selectiva de uranio por solventes aminados:

No es objeto del presente trabajo detallar esta operación que se realiza en escala industrial en la C.M.T.A. desde hace más de un año. (2)

En este caso la novedad, con respecto a las condiciones habituales de operación en planta, consiste en la presencia de arsénico en la solución acuosa, que es parcialmente extraído junto con el uranio.

El solvente utilizado es la amina terciaria llamada comercialmente Adogen 368, de la firma norteamericana Archer, Daniels, Midland, en solución 0,1 M en kerosene con 3% v/v de isodecanol.

En la precipitación de la solución proveniente de reextracción con CO_3Na_2 se utilizó el método habitual de planta, consistente en romper el complejo de uraniltricarbonato de sodio, acidificar con ácido sulfúrico a pH entre 6,5 y 7 y posterior precipitación con hidróxido de sodio hasta pH 10. El precipitado, llamado industrialmente "yellow-cake" o torta amarilla, contiene:

85% de U_3O_8 , 0,36% de As, 0,39% de Mo y 0,014% de V

Se puede lograr mayor pureza, utilizando otros sistemas de reextracción, como por ejemplo soluciones de cloruro de sodio acidificadas con ácido sulfúrico (3) o el método denominado UTC, que utiliza soluciones de carbonato de amonio y otras sales. (4)

Las pérdidas de uranio son despreciables.

e- Precipitación de arsénico.

El método utilizado permite la purificación de la solución agotada en uranio por precipitación conjunta del arsénico y el hierro (5) y (6) con suspensiones de hidróxido de calcio.

La comercialización del producto obtenido (arseniato férrico) podría favorecerse procesándolo hasta obtener algún derivado como por ejemplo arseniato de calcio (6).

Condiciones de operación:

Reactivo: $(\text{HO})_2\text{Ca}$ 10%
Agitación: violenta
Temperatura: ambiente
Agregado de reactivo: lento
pH final: 4
Consumo de reactivo: 35 kg $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{t}$ mineral

g- Redisolución del hidróxido de níquel (1a. etapa)

Condiciones de operación:

Reactivo : ácido sulfúrico
Consumo : 70 kg/t mineral aproximadamente.
pH de redisolución : 1,5 a 2 aproximadamente
Temperatura : ambiente
Agitación : violenta

Rendimiento por disolución : prácticamente 100%

El residuo está constituido casi totalmente por manganeso, proveniente de la pequeña cantidad de ese elemento que posee el mineral. La posibilidad de utilizar bióxido de manganeso como oxidante, que habíamos mencionado al hablar de la lixiviación, está limitada por la impurificación que produce en la solución que va a cristalización. La posibilidad de usarlo se está ensayando todavía, dado su bajo precio, y aún no ha sido definitivamente descartado.

h- Precipitación de hidróxido de níquel (2a. etapa)

Esta etapa permite recuperar totalmente el níquel, pero la mayor cantidad de impurezas impide enviarlo a cristalización luego de redisolto, por lo que debe pasar previamente por la primera etapa de precipitación.

Condiciones de operación:

Reactivo : HONa 10% o CO_3Na_2 10%
pH : 8,2 a 8,5
Temperatura : ambiente
Agitación: violenta
Agregado : lento
Consumo de reactivo : HONa 2 kg/t mineral aproximadamente. CO_3Na_2 4 kg/t mineral aproximadamente.

El rendimiento del níquel precipitado es del orden del 20% del total. Así se agotan en níquel los líquidos de lixiviación y se desechan. La pérdida de níquel por este concepto es menor del 1%.

1- Redisolución del hidróxido de níquel (2a. etapa)

Condiciones de operación:

Reactivo : ácido sulfúrico
Consumo : 10 kg/t mineral
pH de redisolución: 1,5 a 2
Temperatura: ambiente
Agitación : violenta
Rendimiento: próximo al 100%

Las impurezas de la solución (manganeso y magnesio especialmente) obligan a enviarla a la primera etapa de precipitación donde se eliminan.

j- Cristalización de sulfato de níquel.

La solución se satura por evaporación, para lo cual debe reducirse de 1/2 a 2/3 de su volumen original. Se puede cristalizar aproximadamente 60% del líquido en solución, obteniéndose una pureza mayor del 95%, luego de lo cual es necesario suspender la cristalización y reciclar las aguas madres a la etapa de precipitación. Las principales impurezas de los cristales son las siguientes:

Mn de 0,02 a 0,1%
As de 0,1 a 0,5%
Mg de 0,3 a 0,6%
Fe < de 0,01%

Es decir que, salvo el hierro que se encuentra dentro de los límites permitidos por las especificaciones, (7) las otras impurezas son las clásicas cuyos límites fijan las normas, es decir, cobre, cinc, y cromo, lo que favorecerá su comercialización, máxime si se considera que la recristalización permite disminuir aún más las impurezas presentes.

III - CONCLUSIONES.

- a) Los cálculos realizados permiten prever que con la línea propuesta se puede procesar el mineral en condiciones económicamente favorables.
- b) Los rendimientos totales de recuperación son altamente satisfactorios comparados con los habituales en esta rama industrial.
- c) En lo referente a uranio y níquel, los productos finales obtenidos se encuadran dentro de las normas generales de comercialización de los mismos.
- d) La comercialización del arsénico se vería facilitada si se lo procesa para obtener otro derivado como por ejemplo arseniato de calcio.

- e) Las distintas operaciones que se detallan no ofrecieron dificultades al ser realizadas en las condiciones especificadas en el presente trabajo.

AGRADECIMIENTO.

Se quiere dejar expreso, el reconocimiento a la División Análisis Químicos (Gerencia de Materias Primas), como así también a la División Química Analítica (Dirección de Investigaciones Científica), por su amplio espíritu de colaboración demostrado en el transcurso del presente estudio.

IV - BIBLIOGRAFIA.

- (1) Serie "Evaluación de los Recursos Naturales de la Argentina" - Consejo Federal de Inversiones Tomo VI - "Recursos Minerales" - 1962.
- (2) GARCIA BOURG, J.M., "Extracción selectiva de uranio por solventes aminados" - C.N.E.A. - 1962.
- (3) GARCIA BOURG, J.M., y WITDMER C.A., "Stripping" de uranio disuelto en solventes aminados. Estudio del proceso con carbonato de sodio y con cloruro de sodio acidificado" - C.N.E.A. - XIIa. Sesiones Químicas Argentinas. 1964.
- (4) CADIROLA, R., GARCIA BOURG, J.M.; LOPEZ PARDO J.E.; MACCHIAVERNA E.G. y WITDMER C.A. "Nuevas Orientaciones Hidrometalúrgicas en la Industria del Uranio" C.N.E.A. - 3a. conferencia U.P.T.A. - Ginebra 1964.
- (5) LIDELL, D.M., Handbook of Non-Ferrous Metallurgy-Mc Graw-Hill Co. - 1945.
- (6) ARDEN, T.V. AERE-R 2862 The analysis and recovery of uranium from low grade ores - 1959.
- (7) Industrias Kaiser Argentina - IKA W9 C - 2038 - Especificación del material: Sulfato de níquel - 1962.

Lab.

ESQUEMA ENSAYADO PARA EL PROCESAMIENTO DEL MINERAL "SAN SANTIAGO"

