

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

GERENCIA DE MATERIAS PRIMAS

Hidrometalurgia

SEPARACION DE URANIO Y COBRE DE LIXIVIADOS ALCALINOS
POR DESCOMPOSICION TERMICA

E.G.MACCHIAVERNA - E.A.LESACA - R.J.C.CADIROLA

1970

XIIIas. SESIONES QUIMICAS ARGENTINAS

San Luis - Noviembre 1970

SEPARACION DE URANIO DE COBRE, EN LIXIVIADOS ALCALINOS
POR DESCOMPOSICION TERMICA

E.G. Macchiaverna - E.A. Lenaca - R.J.C. Cadirola

- COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA -
Gerencia de Materias Primas

SEPARACION DE URANIO DE COBRE, EN LIXIVIADOS ALCALINOS

POR DESCOMPOSICION TERMICA

E.G. Macchiaverna - E.A. Lesaca - R.J.C. Cadirola

I. INTRODUCCION

La recuperación de subproductos juega un papel muy importante en la economía de la hidrometalurgia nuclear. Así el uranio se presenta en muchas mineralizaciones acompañado de cobre.

Estos casos se han dado en la República Argentina en diferentes manifestaciones: Mendoza, Neuquén, Salta, La Rioja (distritos: Rahue-co, Chihüidos, Sañogasta, Pampa Amarilla, Ranquil-co, Alemania, etc.).

Este tipo de mena ha motivado diversos estudios para lograr la recuperación y separación del cobre durante la obtención de los concentrados uraníferos. Así la mena que alimenta la Planta Malargüe (Mendoza) es cupro-uranífera, y la recuperación del cobre de los lixiviados ácidos, se realiza por cementación, luego de la separación del uranio de esos líquidos por extracción con solventes /1/.

Otros casos semejantes, son los de tratamiento ácido "en pila" de los minerales marginales de algunos yacimientos cupríferos en los U.S.A. /2/. En ellos el uranio se encuentra en muy baja proporción y es separado con resinas de intercambio iónico, en columnas de diseño especial, mientras que el cobre se separa por cementación.

El uranio puede ser recuperado empleando cualquiera de los conocidos extractantes selectivos, mientras que para el cobre se emplean variadas técnicas, encontrándose también entre ellas el empleo de esos tipos de reactivos. Las resinas son útiles en ciertas condiciones de líquidos alcalinos y los nuevos solventes específicos para el cobre como el lix 63 y 64 son empleados en un amplio margen de pH /3/ /4/.

Existen otras series de métodos para separar el cobre de la solución portante, como la reducción con hidrógeno, /5/ con monóxido de carbono, /6/ electrólisis, etc.

En nuestro caso, motivados por anteriores experiencias, /7/, hemos decidido estudiar la separación del cobre del uranio provenientes de lixiviados alcalinos con carbonato de amonio por

//2.

descomposición térmica de la solución. Para evitar la precipitación conjunta de ambos elementos, se incorporó al medio, carbonato de sodio con lo cual es posible realizar la precipitación del cobre, evitando la del uranio, que permanece en la solución como complejo sódico carbonatado.

Se ha considerado la interferencia de distintos iones como cloruro, sulfato y nitrato, que pueden estar presentes en los líquidos de tratamiento.

II. LIXIVIACION Y RECUPERACION CON CARBONATO DE AMONIO

El uranio y el cobre pueden ser lixiviados a partir de sus menas, empleándose como reactivo el carbonato de amonio /8/ /9/ /10/.

Se trabaja generalmente en caliente y por ello para evitar la descomposición del reactivo y aumentar el rendimiento se opera a presión. Debe trabajarse con adecuadas condiciones oxidantes debiendo destacarse que en esas condiciones el cobre actúa como catalizador de la extracción del uranio, posiblemente favoreciendo la oxidación /11/.

De esos líquidos, ambos elementos pueden ser recuperados individualmente o en conjunto, por alguna de las diversas técnicas que hemos mencionado en I.

En una de ellas el cobre se lo separa por la descomposición térmica del complejo cobre-tetraamino, habiendo sido descrito este método por Benedict y Kennedy /12/.

En el reactivo y dicho complejo son descompuestos por ebullición de la solución, precipitando el cobre como óxido y recuperando los reactivos, por absorción para una nueva etapa de lixiviación.

De igual modo puede operarse para la recuperación del uranio /13/.

Las ecuaciones fundamentales que describen el proceso son:

a) Para el uranio:



//3.

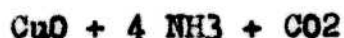
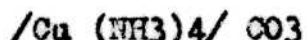
//3.



Ø



b) Para el cobre:



debiendo realizarse esta reacción con correctas condiciones de oxidación para evitar la precipitación de un carbonato básico de cobre.

Es decir que en el caso de tener una solución con ambos elementos por esta técnica ha de producirse la precipitación conjunta.

Basado en anteriores trabajos /7/ hemos observado que esta reacción puede ser perfectamente aprovechable para recuperar y separar estas sustancias, tratando de que durante el tratamiento térmico solo uno de ellos precipite, quedando el otro en la solución.

En nuestro caso hemos mantenido en solución el uranio. Ello se logra por agregado de carbonato de sodio al lixiviante. En estas condiciones se forma un complejo soluble /14/ $\text{Na}_2(\text{NH}_4)_2/\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3/$ que a medida que avanza la descomposición del carbonato de amonio se va transformando en el complejo sódico, $\text{Na}_4/\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3/$, que es estable a la temperatura de tratamiento. En el interín el cobre ha sido precipitado según la ecuación III.

Teniendo en cuenta los resultados orientativos que habían sido obtenidos se decidió estudiar para este caso las condiciones de operación y la influencia de otros iones que pueden estar presente en este tipo de soluciones.

EXPERIENCIAS REALIZADAS

Se estudiaron las condiciones de tratamiento según las siguientes consideraciones:

Soluciones empleadas: lixiviados sintéticos, con las concentraciones habituales de uranio y cobre en estos líquidos, a distintos niveles y relaciones de agente lixiviante, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Na_2CO_3 (Tabla 1).

a) Sin interferentes.

b) Con interferentes a concentración variada (Cl^- , NO_3^- , $\text{SO}_4^{=}$) (Tabla 2).

//...

//4.

Condiciones de operación:

Para este caso se estudió solamente la descomposición térmica de la solución a presión atmosférica en vaso abierto, para determinar las condiciones básicas del proceso. En un próximo desarrollo serán realizadas las experiencias a presión.

Equipo empleado:

Reactor: cilíndrico, en vidrio, de 70 mm de diámetro y 300 mm de alto, con calentamiento eléctrico con manta calefactora.

Condiciones de operación:

Temperatura: ensayos orientativos, permitieron establecer la necesidad de operar a ebullición. A temperaturas intermedias la descomposición no se produce o es extremadamente lenta y además se forma CuCO_3 .

Tiempo: establecida la temperatura de trabajo se estudió el tiempo necesario para lograr la máxima precipitación. En la figura 1 se indican los resultados obtenidos.

De ellos surge como tiempo útil de 35 a 40 minutos a partir de la ebullición. A valores menores no se recupera la totalidad del cobre, y a mayores tiempos no se aumenta la precipitación.

Por lo tanto las condiciones de operación se resumen del siguiente modo:

Temperatura:	a ebullición
Tiempo:	35-40 minutos
Volumen de solución a tratar:	250 ml
Filtración:	gravitacional
Lavado:	con agua destilada.

ENSAYOS REALIZADOS:

a) Sin interferentes:

Los indicados en la tabla 3, donde se registran los resultados obtenidos.

//..

//5.

b) Con interferentes:

Los indicados en la tabla 4 donde se registran los resultados obtenidos.

Todos los resultados logrados se representan en las figuras 2, 3 y 4.

DISCUSION DE LOS RESULTADOS:

- 1) a) Sobre lixiviados que guardan una relación molar $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2 / \text{CO}_3\text{Na}_2/\text{U}$: 0,5/0,1/0,8 y con la presencia en el medio de 4,7 g/l de Cl^- ó de 5,8 g/l de $\text{SO}_4^{=}$ ó de 6,1 g/l de NO_3^- , es factible la recuperación de hasta un 90% del uranio total, en su forma de complejo sódico carbonatado soluble.
 - b) Sobre lixiviados que guardan una relación molar $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2 / \text{CO}_3\text{Na}_2/\text{U}$: 0,25/0,05/0,8 y con la presencia en el medio de 1,3 g/l de Cl^- ó de 1,6 g/l de $\text{SO}_4^{=}$ ó de 1,6 g/l de NO_3^- , es factible la recuperación de hasta un 90% del uranio total, en su forma de complejo sódico carbonatado soluble.
 - c) Sobre lixiviados que guardan una relación molar $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2 / \text{CO}_3\text{Na}_2/\text{U}$: 0,25/0,05/0,08 y con la presencia en el medio de 2,7 g/l de Cl^- ó de 3,6 g/l de $\text{SO}_4^{=}$ ó de 4,6 g/l de NO_3^- , es factible la recuperación de hasta un 90% del uranio total, en su forma de complejo sódico carbonatado soluble.
- 2) a) Sobre lixiviados que guardan una relación molar $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2 / \text{CO}_3\text{Na}_2/\text{U}$: 0,5/0,1/0,8:
 - a-1) Una diferencia creciente del orden aproximado del 20% en la conc. del anión interferente Cl^- (4,7 a 5,6 g/l), significa un detrimento de aproximadamente el 30% de recuperación del uranio (de 90% pasa a 60%).
 - a-2) Una diferencia creciente del orden aproximado del 25% en la conc. del anión interferente $\text{SO}_4^{=}$ (5,8 a 7,2 g/l), significa un detrimento de aproximadamente el 30% de recuperación del uranio (de 90% pasa a 60%).
 - a-3) Una diferencia creciente del orden aproximado del 60% en la conc. del anión interferente NO_3^- (6,1 a 9,9 g/l), significa un detrimento de aproximadamente el 30% de recuperación del uranio (de 90% pasa a 60%).

//..

//6.

b) Sobre lixiviados que guardan una relación molar $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2 / \text{CO}_3\text{Na}_2/\text{U}$: 0,25/0,05/0,8:

b-1) Una diferencia creciente del orden aproximado del 85% en la conc. del anión interferente Cl^- (1,3 a 2,4 g/l), significa un detrimento de aproximadamente un 30% de recuperación del uranio (de 90% pasa a 60%).

b-2) Una diferencia creciente del orden aproximado del 100% en la conc. del anión interferente $\text{SO}_4^{=}$ (1,6 a 3,2 g/l), significa un detrimento de aproximadamente un 30% de recuperación del uranio (de 90% pasa a 60%).

b-3) Una diferencia creciente del orden aproximado del 150% en la conc. del anión interferente NO_3^- (1,6 a 4,0 g/l), significa un detrimento de aproximadamente un 30% de recuperación del uranio (de 90% pasa a 60%).

c) Sobre lixiviados que guardan una relación molar $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2 / \text{CO}_3\text{Na}_2/\text{U}$: 0,25/0,05/0,08:

c-1) Una diferencia creciente del orden aproximado del 15% en la conc. del anión interferente Cl^- (2,7 a 3,1 g/l), significa un detrimento de aproximadamente un 30% de recuperación del uranio (de 90% pasa a 60%).

c-2) Una diferencia creciente del orden aproximado del 15% en la conc. del anión interferente $\text{SO}_4^{=}$ (3,6 a 4,2 g/l), significa un detrimento de aproximadamente un 30% de recuperación del uranio (de 90% pasa a 60%).

c-3) Una diferencia creciente del orden aproximado del 20% en la conc. del anión interferente NO_3^- (4,6 a 5,5 g/l), significa un detrimento de aproximadamente un 30% de recuperación del uranio (de 90% pasa a 60%).

CONCLUSIONES:

Se ha estudiado la separación de Uranio y Cobre, de soluciones con carbonato de amonio, semejantes a las obtenidas en los lixiviados alcalinos con dicho agente.

Se concluye que:

a) La presencia de Na_2CO_3 , permite realizar la separación de uranio del cobre por descomposición térmica de la solución. El uranio permanece en solución, mientras que el cobre se precipita como óxido.

//..

//7.

- b) En soluciones sin iones interferentes se logra la recuperación del uranio en el orden superior al 94%.
- c) Los iones Cl^- , NO_3^- y $\text{SO}_4^{=}$ actúan como interferentes a esa separación, siendo dicha acción proporcional a la concentración de cada uno de ellos y a la relación molar $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 / \text{Na}_2\text{CO}_3 / \text{U}$ (90%). Para recuperaciones semejantes a la anterior la solución puede contener un máximo de:

1,3 a 4,7 de ión Cl^-

1,6 a 5,8 de ión $\text{SO}_4^{=}$

1,6 a 6,1 de ión NO_3^-

para las condiciones estudiadas.

T A B L A 1

Solución	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ g/l	Na_2CO_3 g/l	NH_3 %	U g/l	Cu g/l
I	50	10	3	1,9	10,8
II	25	5	3	1,9	10,2
III	25	5	3	0,2	2,6

T A B L A 2

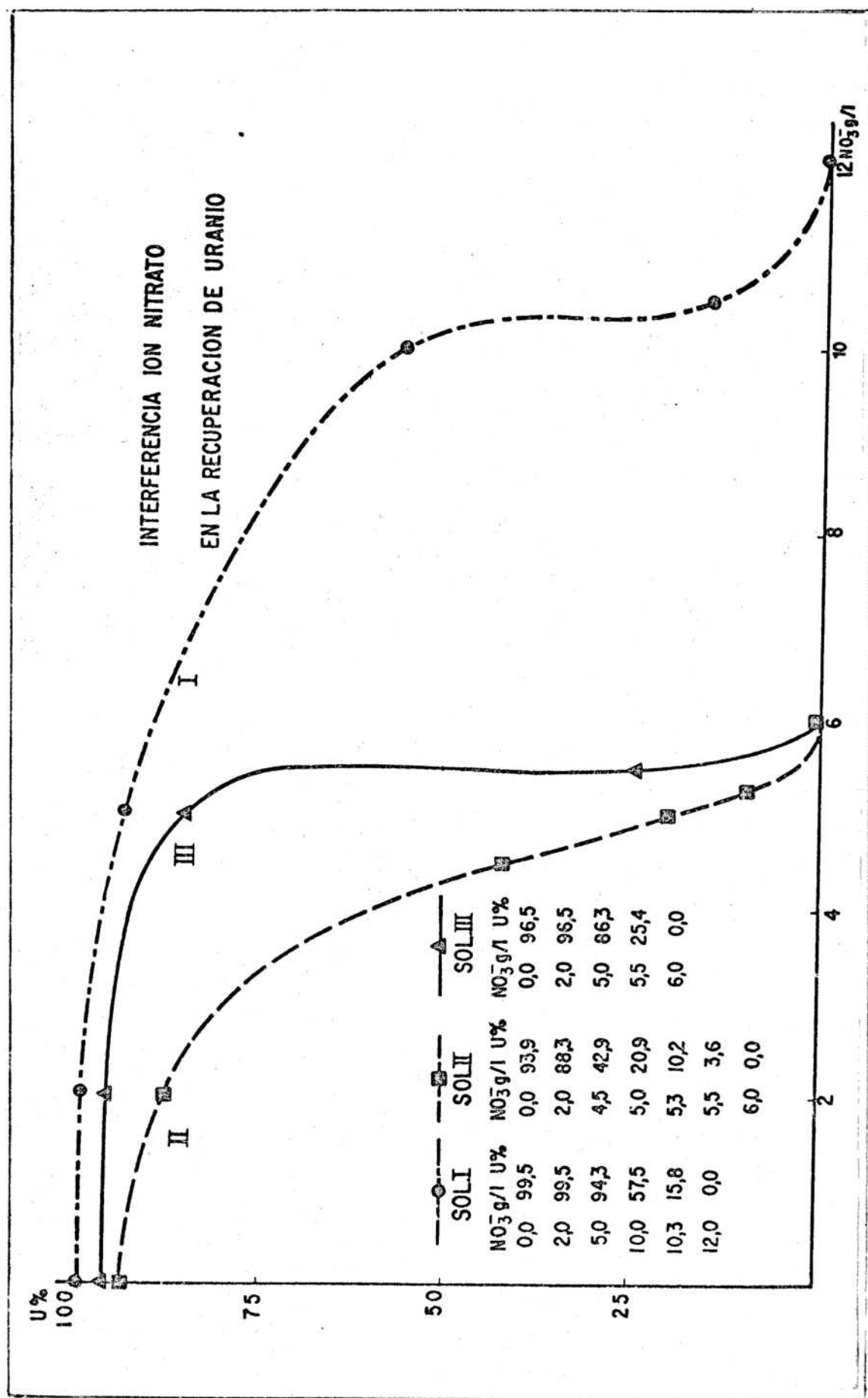
SOLUCION	IONES INTERFERENTES AGREGADOS A LAS SOLUCIONES I - II - III																							
	C L O R U R O S											S U L F A T O S											N I T R A T O S	
	CONC. g/l											CONC. g/l											CONC. g/l	
I.	0,0	2,0	5,0	5,8	6,0	8,5	9,0	10,0	0,0	2,0	5,0	7,0	7,5	8,0	10,0	0,0	2,0	5,0	10,0	10,3	12,0	-		
II.	0,0	2,0	2,5	2,8	3,0	4,0	-	-	0,0	2,0	3,5	3,8	3,9	4,0	5,0	0,0	2,0	4,5	5,0	5,3	5,5	6,0		
III.	0,0	2,0	3,0	3,3	3,5	-	-	-	0,0	2,0	3,0	4,0	4,3	4,5	-	0,0	2,0	5,0	5,5	6,0	-	-		

T A B L A 3

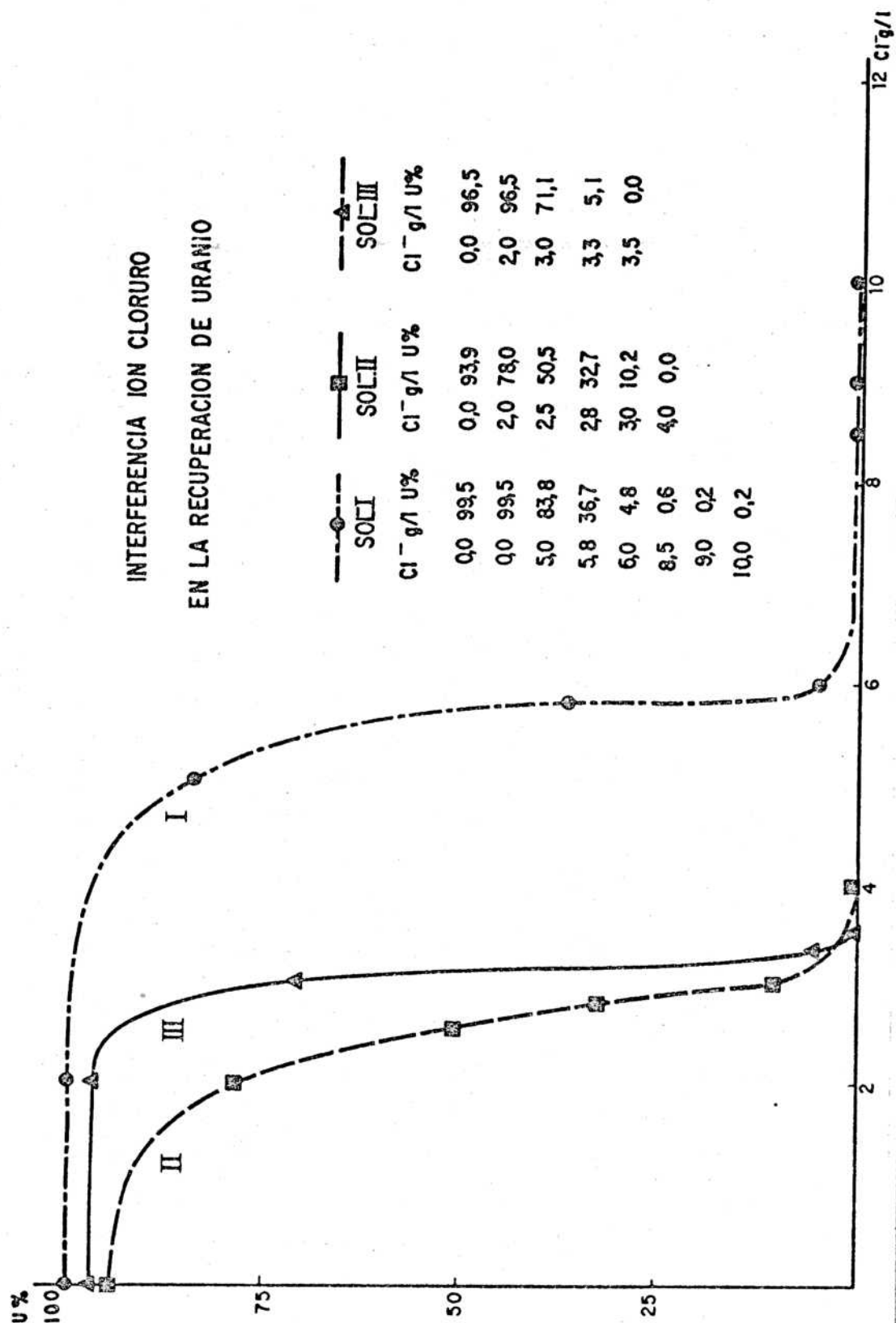
SOLUCION	U % RECUPERADO
I	99,5
II	93,9
III	96,5

T A B L A 4

INFLUENCIA DE LOS IONES INTERFERENTES EN g/l PARA % DE RECUPERACION DE URANIO															
SO- LU- CION	RELACIONES MOLARES	CLORUROS g/l				SULFATOS g/l				NITRATOS g/l					
		90%U	80%U	70%U	60%U	90%U	80%U	70%U	60%U	90%U	80%U	70%U	60%U		
	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{U}$														
I*	0,5/0,1/0,8	0-4,7	0-5,2	0-5,4	0-5,6	0-5,8	0-6,7	0-7,1	0-7,2	0-6,1	0-7,8	0-9,1	0-9,9		
II*	0,25/0,05/0,8	0-1,3	0-1,9	0-2,2	0-2,4	0-1,6	0-2,4	0-2,9	0-3,2	0-1,6	0-3,1	0-3,6	0-4,0		
III*	0,25/0,05/0,08	0-2,7	0-2,9	0-3,0	0-3,1	0-3,6	0-3,9	0-4,1	0-4,2	0-4,6	0-5,3	0-5,5	0-5,5		



INTERFERENCIA ION CLORURO EN LA RECUPERACION DE URANIO



U %

100

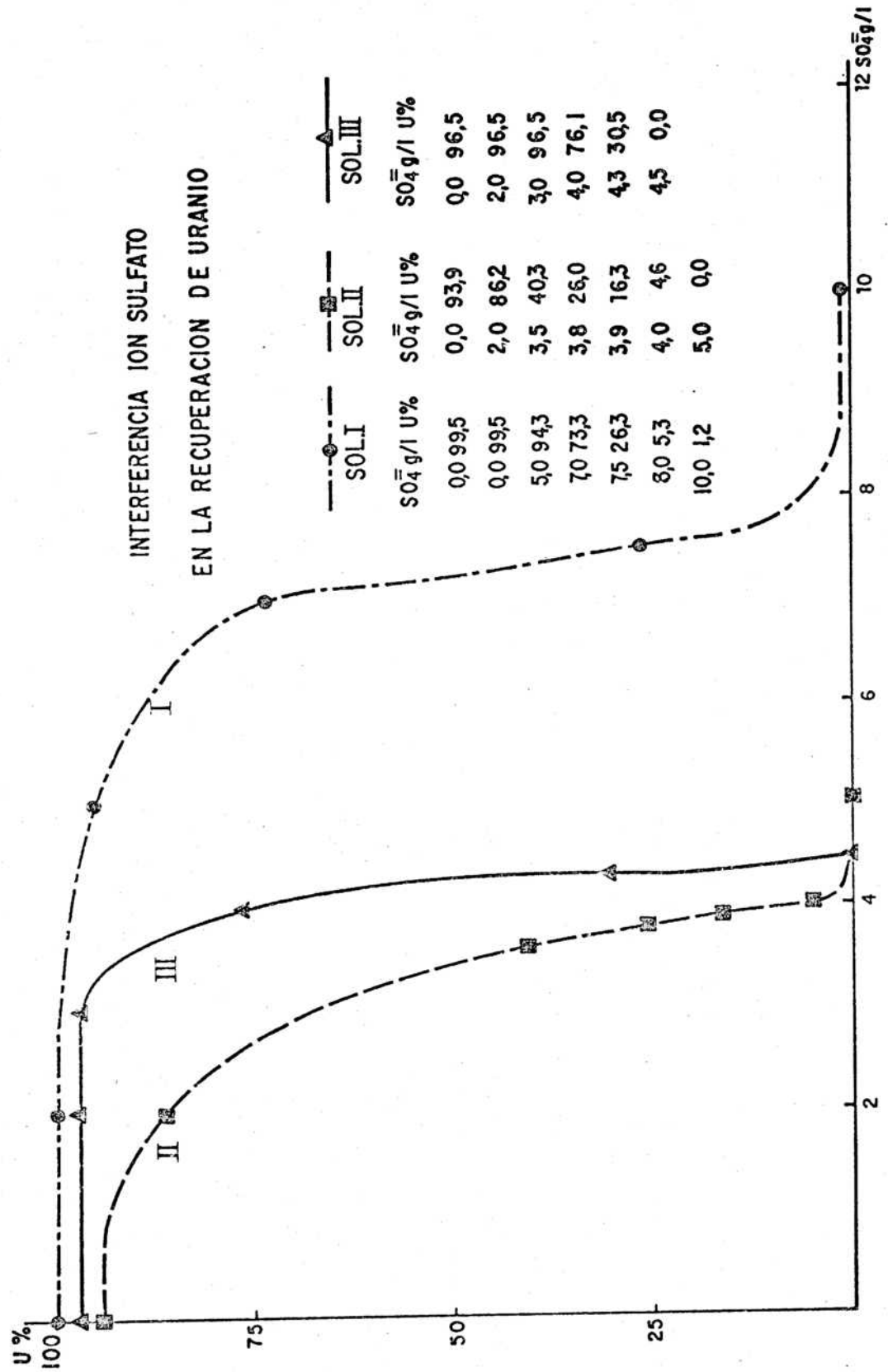
75

50

25

INTERFERENCIA ION SULFATO

EN LA RECUPERACION DE URANIO



12 SO_4 g/l

10

8

6

4

2