

03.64.19.

MP-El-Hd-46

C. N. E. A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 1	AÑO 1964

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
Gerencia de Materias Primas

HIDROMETALURGIA

Estudio de la elución precipitante
del uranio en solventes aminados

R. CADIROLA

E. MACCHIAVERNA

Xl. Sesiones Químicas Argentinas

MP-EI-H2-46

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

GERENCIA DE MATERIAS PRIMAS

Hidrometalurgia

ESTUDIO DE LA ELUCION PRECIPITANTE DEL URANIO
EN SOLVENTES AMINADOS

XIa. Sesiones Químicas Argentinas-R.CADIROLA-E.MACCHIAVERNA

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

-GERENCIA DE MATERIAS PRIMAS-

Servicio de Hidrometalurgia

ESTUDIO DE LA REACCION PRECIPITANTE DEL URANIO EN
SOLVENTES AMINADOS

MEMORIA DE INVESTIGACION DE LA COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

D. CADEROLA
E.G. MICHELVENNA

Tecnología Química

XIc. SESIONES QUIMICAS ARGENTINAS

AGRADECIMIENTO

Se agradece al DEPARTAMENTO PLANTA CORDOBA y al SERVICIO DE LABORATORIOS de la GERENCIA DE MATERIAS PRIMAS, la colaboración prestada así como al LABORATORIO DE QUIMICA ANALITICA de la DIRECCION DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS, por los análisis espectrográficos hechos.

RECONOCIMIENTOS

ESTUDIO DE LA ELUCION PRECIPITANTE DEL URANIO EN SOLVENTES AMINADOS

I.- INTRODUCCION

II.- CONSIDERACIONES PREVIAS

III.- ENSAYOS EFECTUADOS

1. Elección del elemento
2. Concentración del uranio residual en el orgánico en función de la relación de fases
3. Ensayos continuos
4. Producto obtenido
5. Ensayo de calcinación
6. Ensayo en Escala Piloto

IV.- CONCLUSIONES

V.- BIBLIOGRAFIA

I.- INTRODUCCION:

La necesidad de la disminución de los costos de los procesos utilizados en la hidrometalurgia del uranio, motivada por la tendencia actual del mercado internacional, ha llevado a estudiar todas las mejoras posibles en cada una de las etapas de procesamiento.

Los solventes amineados son utilizados en forma creciente para la extracción del uranio de sus lixivios ácidos. En el presente trabajo se estudian particularmente las condiciones de elución del uranio de dichos solventes, por medio de una solución de carbonato de amonio y sulfato de amonio saturada con uranio.

Este proceso permite realizar en una sola etapa la elución y separación del uranio como compuesto sólido, -cristalizado (como uranil tricarbonato de amonio $(\text{NH}_4)_4 \text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$). Luego y previa regeneración, el eluyente es reciclado.

El producto obtenido es de mayor pureza que el "yellow cake" logrado en las condiciones de elución utilizadas habitualmente, poseyendo además las ventajas de su gran versatilidad para ser transformado, fácilmente, en otros compuestos de uranio (UO_2 , U_3O_8 , sulfatos, cloruros, etc.), dada sus características de carbonato de base volátil. Además, el proceso presenta las ventajas de un menor consumo de reactivos debido a la posibilidad del reciclado del eluyente y recuperación del carbonato de amonio, si se procede a la descomposición térmica del producto obtenido. Se requiere por otra parte un menor equipo, y la disminución del número de etapas del proceso clásico involucra el empleo de menos mano de obra.

II.- CONSIDERACIONES PREVIAS:

La utilización del carbonato de amonio en la hidrometalurgia del uranio es hace largo tiempo conocida. Su aplicación como eluyente, tanto de intercambiadores sólidos como líquidos, ha sido ya utilizada (1) (2) (3).

El uranio pasa en solución, en esas condiciones, como complejo de uranil tricarbonato de amonio $(\text{NH}_4)_4 \text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$. (Que en adelante denominaremos AUTC). De estas soluciones es posible recuperar fácilmente el uranio, por calentamiento y descomposición del complejo, precipitándolo como diuranato. Debe evitarse en esas condiciones la presencia de sodio.

Otro medio posible para recuperar el uranio de esas soluciones carbonatadas es separarlo por cristalización como AUTC. La solubilidad de este compuesto ha sido ya estudiada (1), (2), (3). En las figuras 1 y 2 se representan los resultados ya conocidos. Estas experimentaciones pueden resumirse diciendo que el AUTC, tiene una solubilidad que es inversamente proporcional a la fuerza iónica del medio eluyente, estando este formado por carbonato y/o sulfato de amonio.

Iguualmente puede expresarse que su solubilidad es función inversa de la actividad del ión amonio en la solución (soluciones de carbonatos, sulfatos, cloruros o nitratos).

La presencia de otros cationes alcalinos y particularmente el sodio tiene un efecto contrario a la del ión amonio, produciendo una exaltación de la solubilidad del complejo (4). Esta propiedad puede dar lugar, y de acuerdo a la proporción Na/NH_4 de la solución, a un retardamiento en la cristalización del AUC, que ha sido ya utilizada en su aplicación como eluyente de resinas sólidas (3)(5).

El hecho de que la solubilidad del AUC, sea baja, en soluciones relativamente concentradas de carbonato de amonio, permite prever su utilización de esta propiedad para efectuar en los intercambiadores líquidos cargados con uranio en una sola operación, la elución y separación del uranio, pudiendo preverse para mejorar la cristalización como AUC, el uso de eluentes previamente saturados en uranio.

Efectivamente el carbonato de amonio, ha sido ya utilizado como eluyente. Los ensayos de C.A. ELANE, E.B. BROWN y col. (6) en 1957, establecen su utilidad y muestran la formación de precipitados cristalinos de AUC, si bien no utilizan esta propiedad para la separación del uranio. Este era separado por calentamiento de la solución y precipitación del diuranato.

Los mismos autores, efectúan ensayos de eluciones precipitantes, utilizando a ese fin Na OH , Ca(OH)_2 y HgO . En el primer caso se obtienen emulsiones muy difíciles de separar, siendo el Ca(OH)_2 el único que se comporta correctamente, pero con precipitaciones no cuantitativas.

Iguualmente E.B. BROWN y col. (1) expresan que es posible utilizar el HgO , obteniéndose la precipitación del uranio como poliuranato, que sedimenta y filtra fácilmente. Informan además sobre las dificultades de la elución precipitando con NaOH , o HCl .

Finalmente F.J. HURST y B.J. CROUSE (7 y 8), estudian la aplicación de la elución con carbonato de amonio a intercambiadores líquidos catiónicos y aniónicos.

III.- ENSAYOS EFECTUADOS.

Se realizaron nuevos ensayos para la elección de las condiciones óptimas de operación.

Los mismos se efectuaron con solventes aminados ya cargados con uranio, provenientes parte de ellos de la Planta de extracción de la FABRICA CORONA de la C.M.E.A. y otro obtenido por extracción de un lixiviado ácido de mineral de Malangá.

En ambos casos el orgánico era amina ADOGEN 368, 0,1 M en kerosene, con un 2,5% de Isodecanoil.

III.1. Elección del eluyente:

Se ensayaron diversas soluciones eluentes para establecer sus propiedades en función del Tiempo de contacto, Tiempo de sepa-

T A B L A N.º 1

ENSAYO DE ELECCION DE REACTIVO

S. A. U. N. T. E. M4)2003 (M4)2304 (M4)2303	URANIO EN ELUIDO EN MINUTOS					URANIO COMO "FINOS" EN DECAENTADO EN/1 EN					CARACTERISTICAS DEL ENSAYO			
	1	2	5	10	30	1	2	5	10	30	precipitación en segundos	aspecto orgánico	Características de los cristales	
2,5 M	7,1	5,9	3,5	1,5	0,8	—	—	—	—	—	rápida	Límpida	Adhucientes	
2,5 M	3,7	0,7	0,5	0,4	0,4	150	5	5	5	5	rápida	Opalescente	No Adhucientes	
2,5 M	6,5	1,0	0,4	0,4	0,4	130	5	5	5	5	lenta	Opalescente	Id.	
1 M	1,9	0,9	0,8	0,4	0,4	365	20	5	5	5	rápida	Id.	Id.	
0,5 M	2,4	—	0,5	0,4	0,4	550	225	10	5	5	rápida	Id.	Id.	
1,4 M	5,0	0,9	0,8	0,7	0,4	650	150	20	—	—	rápida (1)	Límpida	Adhucientes	
1,4 M	4,1	1,1	0,4	0,8	0,4	—	250	30	—	—	rápida (2)	Id.	Id.	

relación de fases, concentración de cristales "finos" no decantados en la fase orgánica y características del precipitado obtenido.

Condiciones de los ensayos:

Orgánico Cargado : (PLANTA CORDOBA), U: 5,8 g/l

Agitación: 1300-1400 rpm., con agitador a doble juego de 8 paletas cada uno en vaso de precipitado de 1000 ml.

Relación de fases: O/A : 4/1. (400 ml. orgánico y 100 ml. acuoso)

Toma de muestras: Se dosó el uranio residual en fase orgánica a los tiempos de 1, 2, 5, 10 y 30 minutos. En cada caso luego de la agitación se dejó 5 minutos en decantación, y se tomó la muestra (16 ml. de orgánico y 4 ml. de acuoso). La fase orgánica fue centrifugada 5 minutos a 3000 rpm para la separación de los cristales finos que no hubieran decantado.

En la TABLA No 1 se indican los resultados obtenidos.

De los ensayos y resultados obtenidos puede establecerse que:

1. Con los eluentes ensayados, ya con tiempos de contacto de 1 minuto, se obtuvieron eluciones del 99,9% del U originalmente contenido en la amina.
2. La elución aumentó proporcionalmente con el tiempo de contacto. Para 10 minutos, puede considerarse que se ha eluido el 99,99% del U.
3. que las separaciones de fases fueran correctas y del orden de 30 segundos para tiempo de contacto de 2 minutos.
4. Que la separación de los cristales de la fase acuosa es función de la concentración y la densidad del eluente, y que a concentraciones totales superiores a 4M, la separación comienza a ser dificultosa.
5. Que de las características mencionadas en los puntos anteriores, y en el aspecto - muy importante desde el punto de vista tecnológico - de adherencia de los cristales, se puede concluir que los eluentes que se comportan más correctamente son:

Carbonato de amonio 2,5 M + Sulfato de amonio 1 M

Carbonato de amonio 1,0 M + Sulfato de amonio 2 M

o bien concentraciones de ambos variables entre esos límites, sin superar una concentración total de 3,5 M.

La utilización y consideración del eluente de carbonato de amonio puro, no reviste mayor interés dado que durante el reciclado de la solución acuosa, este se concentra progresivamente en sulfato.

III.2. Concentración del uranio residual en el orgánico en función de la relación de fases:

Se utilizó en este ensayo el mismo equipo de los ensayos anteriores. Se ensayaron como eluente una solución de:

AC: 2,5 M + AS 1 M

Se estudia la cantidad de U residual (remanente en el orgánico como finos cristales en suspensión) a tiempo de contacto de 5 y 10 minutos.

Los resultados obtenidos se indican en la TABLA Nº 2.

TABLA No 2

U "FLOTADO" EN FUNCION DE RELACION
DE FASES

ENSAYO	ELUENTE		$(NH_4)_2 CO_3$ 2,5 M = $(NH_4)_2 SO_4$ 1 M	
	T. CONTACTO (minutos)		5	10
	A	0	U residual ppm	U residual ppm
8	1	4	< 5	< 5
9	1	3	< 5	< 5
10	1	2,5	300	< 5
11	1	1,5	730	570
12	1	1,25	870	700
13	1	1	1700	720
14	0,84	1	1800	
15	0,72	1	1100	900

III.3. Ensayos continuos:

Dados los resultados obtenidos en los ensayos en "batch" se trató de comprobar los parámetros obtenidos, en ensayos continuos.

A este fin se tuvieron en cuenta las experiencias realizadas por HURST y CROUSE (8) quienes recomendaron para el primer mezclador el uso de un equipo con desborde superior, para reducir al máximo el pasaje de cristales "fLOTados".

En los ensayos efectuados, se reveló rápidamente, que es muy difícil obtener los resultados logrados en las experiencias en "batch". Con tiempos de contacto de 10 minutos, la cantidad de cristales en suspensión que salen con el orgánico, del sedimentador, pueden llegar a constituir un 10% del U originalmente cargado en la amina.

Por este motivo en todos estos ensayos se trató primordialmente, de estudiar las condiciones que llevaran a una máxima eliminación de dichos cristales en suspensión.

ENSAYO 16:

El equipo utilizado está esquematizado en la figura 3.

Volumen del mezclador: 300 ml.
 Volumen del decantador: 900 ml.
 Eluente: $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 1,8 N + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1,5 N saturado en U
 Amina: PLANTA CORDOBA: 5,8 g U/l
 Caudal fase orgánica: 45 ml/min
 Caudal fase acuosa: 15 ml/min
 Tiempo contacto: 5 min.
 Tiempo de operación: 3 hs
 Agitación: 1400 rpm
 Volumen total org. eluido: 8,2 l
 Volumen total eluente: 2,7 l (1,1 litro reciclado aproximadamente 2,5 veces)
 Uranio entrada: 47 g
 Uranio cristalizado aproximadamente: 43 g
 Uranio residual aprox.: 4 g

En esta experiencia se observó que:

- Hay cierta cantidad de cristales que quedan en la interfase y luego caen a la fase acuosa.
- Hacia la mitad de la experiencia (2hs) la fase orgánica comenzó a salir muy amarilla (con 600-900 ppm del uranio). Estos microcristales desaparecen rápidamente por el agregado de eluente fresco.

ENSAYO 17:

Se estudió la eliminación de los cristales del orgánico por lavado.

El equipo utilizado es idéntico al Ensayo 16, más el agregado de una etapa de mezclador-decantador para lavado (Figura 4).

Volumen mezclador de lavado: 200 ml
 Volumen decantador lavado: 400 ml
 Eluente: Id. Ensayo 16
 Lavado: H₂O
 Amina: PLANTA CORDOBA: 5,8 g U/l
 Caudal fase orgánica: 30 ml/min.
 Caudal fase acuosa: 10 ml/min
 Caudal Agua lavado: 15 ml/min
 Tiempo de operación: 2 hs. 15 min.
 Tiempo de contacto: 7,5 min
 Agitación: 1400 rpm
 Volumen de orgánico eluido: 4,0 l
 Volumen de eluente: 1,3 l
 Volumen de lavado: 2,0 l

Uranio entrado: 23,2 g
 Uranio cristalizado
 aproximadamente: 21 g
 Uranio residual: 2,2 g

Se obtuvo un orgánico decentado con una concentración de unos 500-600 ppm. de U. La etapa de lavado con agua solamente no fué suficiente, dado que se obtuvo un orgánico turbio, si bien menos "coloreado". (Con una concentración de aproximadamente 300-400 ppm).

ENSAYO 18:

Se ensayó el lavado con solución de carbonato de amonio y el aumento del tiempo de agitación.

El equipo utilizado fué el mismo que en la experiencia 17.

Amina:	PLANTA CORDOBA
Eluente:	Id. Ensayo 16
Lavado:	(NH ₄) ₂ CO ₃ 0,5 N
Caudal fase orgánica:	16 ml/min.
Caudal fase acuosa:	6 ml/min
Caudal sol. lavado:	10 ml/min.
Tiempo de contacto:	12 minutos
Tiempo de operación:	2 hr
Agitación:	1400 rpm
Volúmen de org. fluido:	2,1 lt.
Volúmen de eluente:	0,7
Volúmen de lavado:	1,2 l
Uranio entrado:	22 g.
Uranio cristalizado	
aproximadamente:	11,5 g
Uranio residual	
aproximadamente:	0,7 g

El lavado fué algo más eficiente que el anterior, obteniéndose un orgánico luego de una sola etapa de lavado, con una concentración de cristales del orden de 100-300 ppm.

ENSAYOS 19, 20 y 21:

Con las condiciones del Ensayo 18, se ensayaron diferentes tipos de mezcladores-decentadores (Fig. 5 y 6). Con los mismos se buscó averiguar la influencia del diseño, en la cantidad de cristales suspendidos. En los mismos se trató de lograr que el cristal, ya formado, caiga en fase acuosa, para evitar de que sean "flotados" los fines, por la orgánica.

Con ninguno de los mismos se logró mejoras al proceso.

ENSAYO 22:

De las experiencias realizadas surgió como muy conveniente, el incrementar el tiempo de contacto a fin de disminuir la cantidad de finos "flotados".

El equipo utilizado fue semejante al de las experiencias 16 (Fig. 4).

Volúmen del mezclador:	380 ml
Volúmen del sedimentador:	800 ml
Volúmen mezclador de lavado:	450 ml
Volúmen sedimentador lavado:	800 ml.
Amina: PLANTA CORDOBA	
Eluente:	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 2,5 M + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,5M saturado en U y neutralizado
Levado:	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 2M
Caudal fase orgánica:	10 ml/min
Caudal fase acuosa:	2,5 ml/min.
Caudal sol. lavado:	15 ml/min
Tiempo de operación:	5 h 30 minutos
Tiempo de contacto:	30 minutos
Agitación:	1400 rpm
Volúmen total de org. eluido:	3,30 lts.
Volúmen total eluente:	0,83 lts.
Volúmen de sol. de lavado:	5,0 lts (3,1 lts. reciclados 1,6 veces)
Uranio entrado:	19,2 g.
Uranio cristalizado (aprox.):	18,8 g (39,5 AUTC)
U residual (aprox.):	0,4 g

El orgánico que sale del primer decantador contiene una concentración de U del orden 100-200 ppm.

El orgánico que sale del decantador de lavado es algo opalescente. Se filtran 2,2 litros por placa filtrante de vidrio, de poro mediano, obteniéndose una fase orgánica limpia. El precipitado es disuelto en sulfúrico diluido y el uranio es dosado colorimétricamente. El ppdo. es de 80 mg U (aproximadamente 40 mg U/l de orgánico).

ENSAYO 23:

Se utilizó las mismas condiciones que en el Ensayo No 22, sólo que se cambió el decantador por otro de tipo "alargado" (Fig. 6) sin etapa de lavado.

Volúmen del decantador:	250 ml
Tiempo de ensayo:	5 hs. 30 min.
Volúmen total del org. eluido:	3,3 l
Volúmen total del eluente:	0,85 l
Uranio entrado:	19,2 g
Uranio cristalizado (aprox.):	19 g (40 g AUTC)
Uranio "residual" (aprox.):	0,2 g

En este ensayo se observó que una disminución notable del volúmen del decantador no afecta mayormente la concentración de "finos flotados" en el orgánico, siendo su concentración variable en un orden de 80 a 160 ppm. Es decir, que los cristales:

entrar en el decantador precipitan fácilmente en la fase acuosa y que los "finos" residuales en el orgánico, tienen una baja velocidad de decantación, con lo cual no sería "útil tecnológicamente" incrementar el tamaño del decantador para disminuir dicha concentración.

ENSAYO 24:

Se utilizó las mismas condiciones del Ensayo 23, pero empleando un decantador de mucho menor volumen y de tipo "alargado".

Volumen del decantador:	70 ml
Tiempo de ensayo:	5 hs. 30 minu.
Volumen total del orgánico eluido:	3,3 l.
Volumen total del eluente:	0,8 ml
Uranio entrado:	19,2 g
Uranio cristalizado:	18,6 g
Uranio residual aprox.:	0,6 g

En este ensayo se estableció que una disminución ya muy grande del volumen del decantador, produce un ligero aumento de la cantidad de "finos" que arrastra el orgánico al salir de dicho sedimentador. La concentración es del orden de 180-250 ppm de U.

ENSAYO 25: (Lixiviado de mineral de MALARGÜE)

Este ensayo tuvo por fin, continuar los estudios de esta elución precipitante y su aplicabilidad al operar en un proceso cíclico. Se efectuó dicho estudio, sobre mina cargada con uranio, procediente de la lixiviación del mineral de Malargüe.

La mina sometida a la elución precipitante vuelve a la extracción, sin regeneración previa. A los efectos de este ensayo se han realizado ocho ciclos completos, tratándose de obtener el máximo reciclado del eluente. Se han utilizado dos "partidas" de orgánico de aproximadamente 2,6 l cada una, que resultan así recicladas cuatro veces cada una.

El equipo utilizado es esencialmente el mismo que se usó en los Ensayos con mina de PLANTA CORDOBA (Fig.8). A fin de estudiar la posible disminución de "finos" en el orgánico, el mismo fue modificado en algunos aspectos durante el transcurso del ensayo. En la TABLA 3 se indican los resultados obtenidos.

- TABLA 3 -

ENSAYO CICLICO CON LA MAMA DE MALABO

CICLO	ORGANICO			ELEMENTE					LAVADO			AUTOC	
	Org. coseado	Volumen l.	Org. colado y lav.	U mg/l	V mg/l	No mg/l	V mg/l	Pc mg/l	U mg/l	V mg/l	Pc mg/l		
1	2.6	4.7	2	80	1.12	0.11	—	0.01	0.3	800	0.0	0.0	42.9
2	2.5	6.5	2	22	1.40	2.2	—	0.01	0.3	600	0.03	0.0	44.3
3	2.5	5.5	—	73	1.60	3.0	—	0.01	0.3	600	1.5	3.3	—
4	2.5	5.5	—	21	1.10	5.3	14	—	—	550	1.9	—	46
5	2.5	5.5	—	36	1.8	7.3	36	0.01	0.5	480	2.1	3.8	—
6	2.4	5.6	—	11	1.3	2.6	26	—	—	600	3.7	—	42.1
7	2.4	5.4	—	—	1.3	2.6	13	0.01	0.5	600	3.2	—	—
8	2.1	—	—	40	1.2	7.8	37	—	—	580	1.3	2.9	40.4

En la marcha de la separación deben hacerse las siguientes relaciones:

1. El eluyente utilizado en el ensayo fué $(\text{NH}_4)_2 \text{CO}_3$ 2,5 N, sin sulfato inicial para estudiar la carga progresiva del eluyente en SO_4 .
 2. La elución de lavado fué $(\text{NH}_4)_2 \text{CO}_3$ 1 N.
 3. Se utilizaron tiempos de contacto de 30 minutos.
 4. Al reciclar el eluyente se acondicionó a las concentraciones originales por agregado de carbonato de amonio o hidróxido de amonio.
 5. En el ciclo 6 se agregó el circuito solución de eluyente y lavado fresco, a fin de llegar a los volúmenes originales.
 6. Para disminuir la cantidad de fines que salen con el orgánico desde el primer decantador, se efectuaron los siguientes ensayos:
 - a) En el primer decantador se colocó una malla de inoxidable, para la retención de los mismos. Con ello la concentración de los fines descendió de un orden de 300 ppm a 100 ppm pero con acumulación de los mismos sobre la malla.
 - b) El agregado de un filtro de lana de vidrio, en el tubo de descarga del mezclador al decantador. El fué un efecto semejante al indicado en el anterior punto. El filtro terminó por taparse con "fines".
 - c) Se incrementó el régimen de agitación a 3500-4000 rpm y un tiempo de contacto de 10 minutos; el orgánico que salió del mezclador era limpio y con menos de 10 ppm de U.
 - d) Viendo la gran disminución en la cantidad de fines, con la agitación, se procedió a cambiar la forma de los agitadores, para aumentar el grado de mezcla manteniendo velocidades reproducibles industrialmente (3300-4000 rpm). Los agitadores utilizados originalmente son de tipo hélice de cuatro paletas (Fig. 9). Se cambió sucesivamente por disco con 6 paletas (Fig. 10) perpendicular al disco; por agitador con 8 paletas inclinadas (Fig. 11). Esto último dio una cierta disminución en los "fines" sin ser del todo satisfactorio.
- Se ensayó luego el mismo agitador anterior, pero con camisa perforada (tipo superagitador) (Fig. 12). La camisa tenía 4 orificios de 6 mm de diámetro. Para mejorar aún más el reciclado se efectuaron otros 4 orificios a mayor altura, con los que se mejoró grandemente el grado de agitación. Los cristales son mejores y más grande que los obtenidos anteriormente. Pero la cantidad total de fines no bajó de un orden de 200 ppm. Finalmente se adaptó un agitador con doble juego de 8 paletas con disco central, en camisa con orificios a tres niveles. (Fig. 13).

- e) Igualmente y con el mismo fin de disminuir el máximo la cantidad de finos se ensayó un equipo de mezclador-sedimentador interno, que nos permitió separar los cristales, desde que estos tuvieron el peso suficiente para caer al fondo, con lo cual se disminuyó el contacto cristal-orgánico, que podría, quizá, ser origen de los finos (Fig. 14).

Se combinó este mezclador-agitador con la agitación indicada anteriormente. En los ensayos así efectuados, el orgánico resultó finalmente con concentraciones de uranio del orden de 100-200 ppm.

- f) Del mismo modo y para estudiar la disminución de esos finos, se agregó a la solución "Soperén" y para facilitar el mojado del cristal "Sincel". No se observa mejora con estos agregados y en el caso del Sincel, se formó una tercera fase o capa blanca en la interfase, que se mantuvo largo tiempo.
- g) Considerando que es extremadamente difícil poder reducir la concentración de los cristales finos de uranio en el orgánico a valores inferiores a 100 ppm, se han ensayado otras dos soluciones que permitan obtener un orgánico limpio y recuperar dichos finos.

I) La mezcla de orgánico-sólidos-cristales, que sale del mezclador, se filtraron en su totalidad, por "bühner". Los cristales estoforman un lecho filtrante una vez conseguida la primer capa que retiene los "finos". La fase orgánica antes del filtrado contenía 150 ppm de U. Las primeras porciones filtradas de orgánicos, mientras se forma la capa filtrante, contenía aún 50-80 ppm de U. Luego de formado la misma el orgánico tenía menos de 10 ppm de U. La torta formada se lavó con amoníaco, no habiéndose determinado la retención de orgánico por la misma.

II) El orgánico, que desbordaba del decantador fué pasado por centrífuga centrífuga de tipo alfa-level (desnatao-
ra).

Todos los ensayos realizados, demuestran que los finos son totalmente retenidos en el "costo" del aparato, así como la pequeña cantidad de coque que arrastra el orgánico. Esto sale claro y con una concentración de U inferior a 10 ppm.

- 7) El equipo utilizado ha sido hecho en vidrio con conexiones en polivinilo, no observándose adherencia de los cristales a los mismos.

Se utilizó en algunos casos, mezcladores y decantadores de inoxidable, así como paletas de inoxidables. Las paletas son pulidas, no hay adherencia del cristal, no así si no lo están. Igualmente hay adherencia en el mezclador de inoxidable en las zonas donde más "golpea" el cristal, debido a la agitación. En el sedimentador sólo hay alguna adherencia en la parte cónica inferior.

II.4. Producto obtenido:

Los cristales obtenidos en estos ensayos son de alta densidad. (Densidad aparente aprox. 1.4), fácilmente decantables, solubles

en agua. Son no coherentes a superficies plásticas, vidrio o metal pulido. Se adhieren a zonas rugosas o con defectos, pero son fácilmente desprendibles.

En la TABLA 7 se indican las concentraciones porcentuales en granio y los análisis espectrográficos, de los cristales obtenidos en diversos ensayos. Los Ensayos 1 y 2 son efectuados sobre los mismo cristales sin lavar y lavado con solución de amoníaco. Los Ensayos 3 a 6 son efectuados sobre los cristales sin lavar, provenientes del ensayo continuo con lixiviado H₂LARGO, a fin de terminar si hay impurificación de los cristales, con el reciclado del eluyente.

TABLA 7

ANALISIS DE LOS CRISTALES OBTENIDOS

Tolerancias	Elemento	E N S A Y O S					
		1	2	3	4	5	6
	U %			44,3	46	42,2	40,4
5000 ppm	Espectr. Fe	50	100(1)	200	100-200	100	50-100
3500 "	Cu	5-10	5-10	5	10	5	10
1000 "	Mo	50-100	5	20-50	20-50	20-50	20-50
100 "	B (2)	1-2	10	10-20	5-10	10	5
1000 "	V	< 60	--	< 50	< 50	< 50	< 50
500 "	As	--	--	< 200	< 200	< 200	< 200
3.000 "	Th	--	--	No detectada			
80 "	Ca	--	--	< 100	< 100	< 100	< 100
--	Mg	< 2	< 3	--	--	--	--
--	Hg	5-10	10	--	--	--	--
--	Ag	50-100	50	--	--	--	--

(1) Probablemente del H₂O₂ del lavado

(2) Los equipos utilizados son de vidrio

III.5. Ensayos de calcinación:

Se efectuaron diferentes ensayos de calcinación, sobre los productos obtenidos.

Sobre el tema existe ya una cierta experiencia, por los trabajos de HURST y CROUSE ya citados (8) CHERNYAN, GOLOVNA y col (9) y MACCHIAVERNA (10). Sabemos por estos trabajos que el AUC es muy fácilmente transformable a óxidos (UO_2) por calentamiento a 220-250 °C y a U_3O_8 , por calentamiento a 450-500 °C por tiempos de una a dos horas. Los termogramas de descomposición efectuados por CHERNYAN nos dicen que la temperatura de descomposición es de 180°C. Esta cifra ha sido confirmada por nosotros (10) trabajando con regímenes de calentamiento semejantes a los utilizados por ellos. No así cuando el calentamiento es efectuado a incrementos de temperatura mucho menores. En estos casos puede darse una temperatura de descomposición de 120-130 °C.

Los ensayos fueron efectuados sobre cristales lavados con amoníaco y sin lavar. Es de hacer notar, que los llevados a UO_2 sin lavado previo, tiene una característica de alta "fluidéz" durante la calcinación. Los lavados previamente se compactan más fácilmente.

III.6. Ensayo en Escala Piloto:

ENSAYO Nº 26

1.a. Objeto del ensayo:

Estudiar en escala piloto:

- Condiciones de operación del equipo mezclador-decantador
- Estudio de la formación de finos en esas condiciones
- Filtración en "nutch" del eluente y UEC
- Regeneración y reciclado del eluente
- Paseo del orgánico eluido y conteniendo "finos" directamente a extracción.
- Centrifugación del orgánico para eliminación de "finos"
- Establecer los consumos y economía del proceso

2. b. Equipo utilizado:

El equipo utilizado se representa en la Fig. Nº. 15. Consiste:

- Mezclador: 70 lbs.
- Decantador: -120 lbs.
- Filtración por nutcha en inoxidable de 1 m x 0,5 m.
- Intermediario en inoxidable
- Tanques de regeneración en inoxidable de 50 l de volumen útil.
- Tanques para eluente fresco, orgánico eluido, agitador y catterías en PVC
- Planta compacta piloto de extracción con mezcladoras de 1,9 l.

c) Ensayo realizado:

Condiciones utilizadas:

1. Tiempo del ensayo 17 horas
2. Control del ensayo cada hora
3. Caudal de orgánicos 100 l/h
4. Caudal de eluente 25 l/h
5. Tiempo de retención en mezclador.. 33 minutos
6. Tiempo de retención en el decantador (Org.).. 90 minutos
7. Drenado del eluente del decantador a "autcha"..
25 litros/hora
5 litros/12 minutos
8. Regeneración del eluente en fracciones de...
50 litros
9. Sangría del 5% del volumen de eluente.. 2,5 lits/regen.
10. Agitación en el mezclador ... 800-900 rpm

Eluente:

Fue preparado con bicarbonato de amonio, sulfato de amonio, amoníaco gaseoso y uranfilitricarbonato de amonio, obtenido en la operación PCR.

Del análisis resultó una solución:

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 1,3 M
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1,07 M
 NH_3 5,03 M
U 3,15 g/l

La regeneración del eluente se efectuó con NH_3 gaseoso y $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

CONCENTRADO (E₁)

3 (M14)2SO4 H23 Z Equiv. Anión pH
M/l K/l

FUENTE SALIDA (E₂)

g/l (M14)2SO4 (M14)HCO3 (M14)2SO4
M/l M/l M/l

Σ

equiv. Anión pH

Org/da Tiempo
salida Sep.
mescl. Fases

Temp.
Sep.
Crist.
min.

1,07	5,07	5,03	9,2	1,15	0,69	0,59	2,20	4,85	4,37	0,7	4,5:1	50	5
1,07	5,07	5,03	9,2	1,35	0,54	0,95	1,23	4,87	4,59	0,7	4 :1	60	5
1,07	5,07	5,03	9,2	1,27	0,50	0,93	1,20	4,80	4,67	0,6	4 :1	60	5
1,07	5,07	5,03	9,2	1,20	0,59	0,72	1,30	4,85	4,50	0,6	3,6 :1	50	5
1,07	5,07	5,03	9,2	1,77	0,34	0,81	1,29	3,90	4,07	0,4	3,7 :1	60	5
1,05	4,40	4,52	9,2	1,61	0,34	0,64	1,29	3,07	3,90	0,3	3,9 :1	60	5
1,04	3,95	4,18	9,2	1,26	0,19	0,81	1,39	4,86	3,97	0,2	3,8 :1	60	5
1,21	4,45	4,42	9,0	1,61	0,23	0,60	1,45	2,11	3,96	0,1	3,8 :1	60	5
1,25	4,33	4,22	9,0	1,53	0,09	0,65	1,50	4,80	3,82	0,0	3,9 :1	60	6
1,32	4,05	3,93	9,0	1,70	0,00	0,55	1,53	3,60	3,61	7,7	3,8 :1	60	7
1,32	3,76	3,92	9,0	1,43	0,00	0,42	1,59	2,98	3,60	7,6	3,8 :1	60	7
1,34	4,53	3,92	9,0	1,79	0,56	0,92	1,60	5,40	5,24	0,6	4 :1	40	4
1,34	5,90	5,98	9,3	1,12	0,78	0,92	1,62	5,62	5,72	0,6	4 :1	40	4
1,44	5,90	5,98	9,3	1,18	0,57	1,08	1,70	5,20	5,62	0,4	4 :1	40	3
1,48	5,60	6,02	9,2	1,22	0,53	1,01	1,66	4,96	5,39	0,4	4 :1	40	3
1,48	5,60	6,02	9,2	1,61	0,52	0,91	1,82	5,15	5,32	0,4	4 :1	40	3
1,52	5,50	6,04	9,2	1,06	0,52	0,72	1,78	5,10	5,32	0,3	3,9 :1	40	3
1,52	5,50	6,04	9,2	1,06	0,52	0,72	1,78	5,10	5,32	0,3	3,9 :1	40	3

b.d. Otras consideraciones:

1. Regeneración y reciclado del eluyente:

El eluyente fué regenerado con bicarbonato de amonio y amónico gaseoso.

2. Pasaje del orgánico eluido a extracción:

Fuó realizado el ensayo en planta compacta piloto e igualmente en la unidad de extracción de la PLANTA CORDOBA. El ensayo demostró que no exista inconveniente en enviar el orgánico eluido, conteniendo "finos" directamente a extracción.

3. Centrifugación del orgánico:

Quedó perfectamente establecido que el uso de la supercentrífuga Sharpless, elimina por completo la presencia de fines en el orgánico y prueba directamente que se logra una elución total del uranio contenido en el orgánico. La concentración de U en el Org. centrifugado fué menor a 10 ppm.

4. Consumo y economía del proceso:

Los valores obtenidos demuestran que con una adecuada recuperación de CO_2 y NH_3 , permite tener muy bajos consumos de reactivos para este tipo de elución (Orden de 0,15 Kg CO_2 y 0,35 Kg NH_3 por Kg U_3O_8).

5.f. Balance del proceso:

De los resultados obtenidos, podemos establecer los siguientes balances para las variables fundamentales en estudio:

- 1) Balance de uranio
- 2) Consumo de CO_2
- 3) Consumo de NH_3
- 4) Aumento de concentración de SO_4^{--} en el eluyente
- 5) Sangría

Balance del uranio:

Uranio entrado:

Orgánico cargado (1)	7,90 Kg	
Eluyente entrado (2)	0,60 Kg	 8,50 Kg

Uranio salido:

Uranio precipitado (UTC)

Filtrado	7,0 Kg	
Nanolador-decantador	0,4 Kg	
Muestras	0,05 Kg	
Eluyente salido (2)	0,75 Kg	
Orgánico eluido (1)	0,21 Kg	 8,40 Kg

Balance final:

Uranio precipitado (UEC) 94,3 %
 Uranio en orgánico ("finos") 3,0 %
 Uranio en eluente (3) 3,0 %

- (1) Considerando un pasaje de 1700 litros a 100 l/hora
 (2) Considerando un pasaje de 425 litros a 25 l/hora
 (3) Diferencia de concentración por sobresaturación del eluente.

6.2-Consumo de CO_2 , NH_3 y crecimiento de $\text{SO}_4^{=}$ PARLA No 5

ETAPA	CO_2 H/l entradas	CO_2 H/l salidos	Consumo CO_2 H/l	Consumo NH_3 H/l	$\Delta \text{SO}_4^{=}$ H/l
1	1,57	1,28	0,29	0,82	0,13
2	1,57	1,49	0,08	0,50	0,21
3	1,57	1,51	0,06	0,67	0,13
4	1,57	1,31	0,26	0,52	0,23
5	1,47	1,15	0,32	0,50	0,24
6	1,40	0,98	0,42	0,89	0,25
7	1,40	1,00	0,40	0,35	0,18
8	1,26	0,83	0,43	0,49	0,20
9	1,05	0,74	0,31	0,24	0,18
10	1,10	0,55	0,55	0,06	0,21
11	1,08	0,42	0,66	0,95	0,25
12	1,90	1,48	0,42	0,50	0,16
13	1,90	1,70	0,20	0,28	0,18
14	1,81	1,65	0,16	0,32	0,22
15	1,81	1,54	0,27	0,62	0,15
16	1,85	1,43	0,42	0,32	0,30
17	1,85	1,34	0,51	0,32	0,26
PROMEDIO			0,33	0,46	0,21

7.h. Sangría:

En el ensayo ha sido realizada una sangría del 5% que no ha sido suficiente dado que se establecen aumentos paulatinos de la concentración de sulfato.

Dado que el valor que damos a la sangría es muy importante para la economía del proceso, debemos tener en cuenta fundamentalmente la concentración del eluente a fin de suministrar en consumo. En la Fig. 17 se indican la sangría necesaria en función de estos factores.

8.i. Consumos:

En las consideraciones anexas podemos estimar los siguientes consumos. Se indican dos casos en función del eluente y la concentración en Uranio del orgánico.

Tabla 6

Consumos de CO_2 y NH_3 :

- a) Eluente: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1,5M - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1,5M
 Orgánico: 0,0001 M/l
 O/A : 1/1
 Sangría: 11
- b) Eluente: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1,5M - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 2 M
 Orgánico: 0,005 M 3/1
 O/A : 1/1
 Sangría: 11,5 %

CASO	CONSUMOS Kg/Kg U_3O_8	SIN SANGRIA	CON SANGRIA	Con recuperación de CO_2 - NH_3		
				REC. REC.	AUTOC. Y SANGRIA	AUTOC. SANGRIA Y REPERALIZAC. REC.
A	CO_2	0,67	1,1	0,70	0,36	0,26
	NH_3	0,35	0,23	0,63	0,38	0,39
B	CO_2	0,41	0,82	0,54	0,28	0,24
	NH_3	0,30	0,03	0,57	0,34	0,34

50. CONCLUSIONES

- 1.- Las soluciones de carbonato de amonio acompañadas por otras sales de amonio y fundamentalmente sulfato (que se produce durante la elución de aminos previamente en intercambiadoras líquidas, produciendo en una sola operación la elución y separación del uranio, como una tercer fase sólida cristalina, de AUTC y permitiendo el reciclado del eluyente.
- 2.- Es posible utilizar a este fin soluciones de variada concentración en las sales eluentes. Aquellas que dan los mejores resultados varían en los siguientes límites:

Carbonato de amonio 0,5 a 2,5 M
Sulfato de amonio 0,5 a 2 M
- 3.- No se debe sobrepasar una concentración salina total de 3,5 a 4 M para las soluciones de alta densidad impide la decantación de los cristales formados.
- 4.- Dichas soluciones deben ser "neutralizadas" con amoníaco para llegar a los valores estequiométricos correspondientes al carbonato de amonio, debiendo el pH variar entre 8,5 y 9,4. Un pH mayor puede dar precipitados de tipo polimerizados y un bajo impedir la cristalización cuantitativa.
- 5.- Para que la cristalización se realice es necesario que se llegue en el eluyente a una sobresaturación del U, que puede llegar a ser un 30 a 70 % superior a la solubilidad normal. En ensayos continuos en mezcladores decantadores, se obtiene rápidamente la sobresaturación. El comienzo de la precipitación es facilitado por la presencia de cristales de AUTC.
- 6.- El sistema debe operar en fase orgánica continua y las mejores relaciones de fases son O/A 3,5 a 5/1, debiéndose cuidar la provisión suficiente de agente eluyente en relación al uranio a eluir.
- 7.- En las condiciones anteriores y en ensayos en "batch" se establece que:
 - a) El uranio es eluido en un 99,9 % en tiempos de contacto (TC) de 2 minutos.
 - b) Las separaciones de fases con TC de 2 o más minutos, son de 30-60 seg.
 - c) Que la separación y decantación de cristales es rápida y función de la densidad del eluyente (Sep.op/AUTC: 1,5 g/ml).
 - d) Si bien el uranio es eluido cuantitativamente quedan en suspensión en la fase orgánica, decantando lentamente, una cierta cantidad de finos cristales flotados. La naturaleza de los mismos parece apartarse del AUTC. Separados por decantación y centrifugados, resultan ser cristales "mojados" en fase acuosa, ya que les sobrenada una capa acuosa y una orgánica en relación 2/1.

La concentración de estos "finos" disminuye con el tiempo.

pe de contacto y el grado de agitación y las relaciones de fases. En 2^o de TC puede estimarse en unas 500 ppm U y a 10^o de mena de 5 ppm.

- 8.- La realización de ensayos continuos en mezcladores-decantadores confirma lo expuesto antes, excepto en la formación de finos, que aumentan en su concentración. Se confirma con todo que estos disminuyen con el TC y la agitación. Para un TC de 15 a 30 minutos pueden estimarse de 100 a 500 ppm U/org.
- 9.- Las condiciones de operación física de esta elución exige al trabajo con mezcladores-decantadores de diseño especial:
 - a) Mezclador: Dado las condiciones ya expuestas, para minimizar la concentración de "finos", se utilizaba un mezclador con relaciones altura/diámetro 1,5 a 2/1 con decantador superior para aumentar el contacto se usa un tipo de super-agitador (1/3 de diámetro del tanque).
 - b) Decantador: Es un tanque de fondo cónico para favorecer el drenado de cristales que van a filtración.
 - c) Puede utilizarse un mezclador-decantador interno.
- 10.- El eluyente que filtra con los cristales, es reciclado previa regeneración a las condiciones iniciales y la realización de una sangría. Esta última necesaria por el incremento constante de concentración de sulfatos y otros iones cluidos. La misma es de un 10 a 20 % del volumen de eluyente según la concentración de éste.
- 11.- El orgánico sobrenadante del decantador y que contiene "finos" puede ser sometido a las siguientes operaciones:
 - a) Lavado en un segundo mezclador-decantador con solución de carbonato de amonio 0,5 a 1 M (quedando con TC de 10 minutos una concentración de 50 a 100 ppm de U) o bien un lavado con sulfúrico 0,2 a 0,5 M (U residual de 20 a 50 ppm)
 - b) Filtración del orgánico (U residual de 20 a 50 ppm)
 - c) Centrifugación por supercentrífuga (U residual menor a 5 ppm)
 - d) Pasaje directo del orgánico a extracción, considerando el U, como uranio en giro.

No se observa en este caso ninguna dificultad en la etapa de extracción.

VENTAJAS EN LA OBTENCIÓN DEL AUTC:

Las ventajas fundamentales de la obtención de AUTC en relación al "yellow cake" pueden ser resumidas en las siguientes consideraciones:

1. Su obtención como compuesto cristalizado de relativamente alta pureza.
2. Economía de operación y reactivos, al obtenerse en una sola etapa la elución y separación del uranio como compuesto sólido.
3. Economía de reactivos al permitir el reciclado de las soluciones eluentes.
4. Su extrema versatilidad química, dado su caracter de carbonato de base volátil, para ser transformado en otros compuestos con recuperación adicional de reactivos (CO₂ y NH₃). Así por

ebullición de la solución acuosa puede obtenerse el diuranato de amonio. Por calentamiento a 230-250°C UO_3 y a 500°C U_2O_8 . Por disolución ácida pueden obtenerse soluciones concentradas de otras sales de uranilo. Puede ser sometido a reducción a U (IV).

5. Desde el punto de vista operacional es un sólido de fácil manipulación, que decanta rápidamente y es fácilmente filtrado y lavado.
6. La alta pureza del producto obtenido.

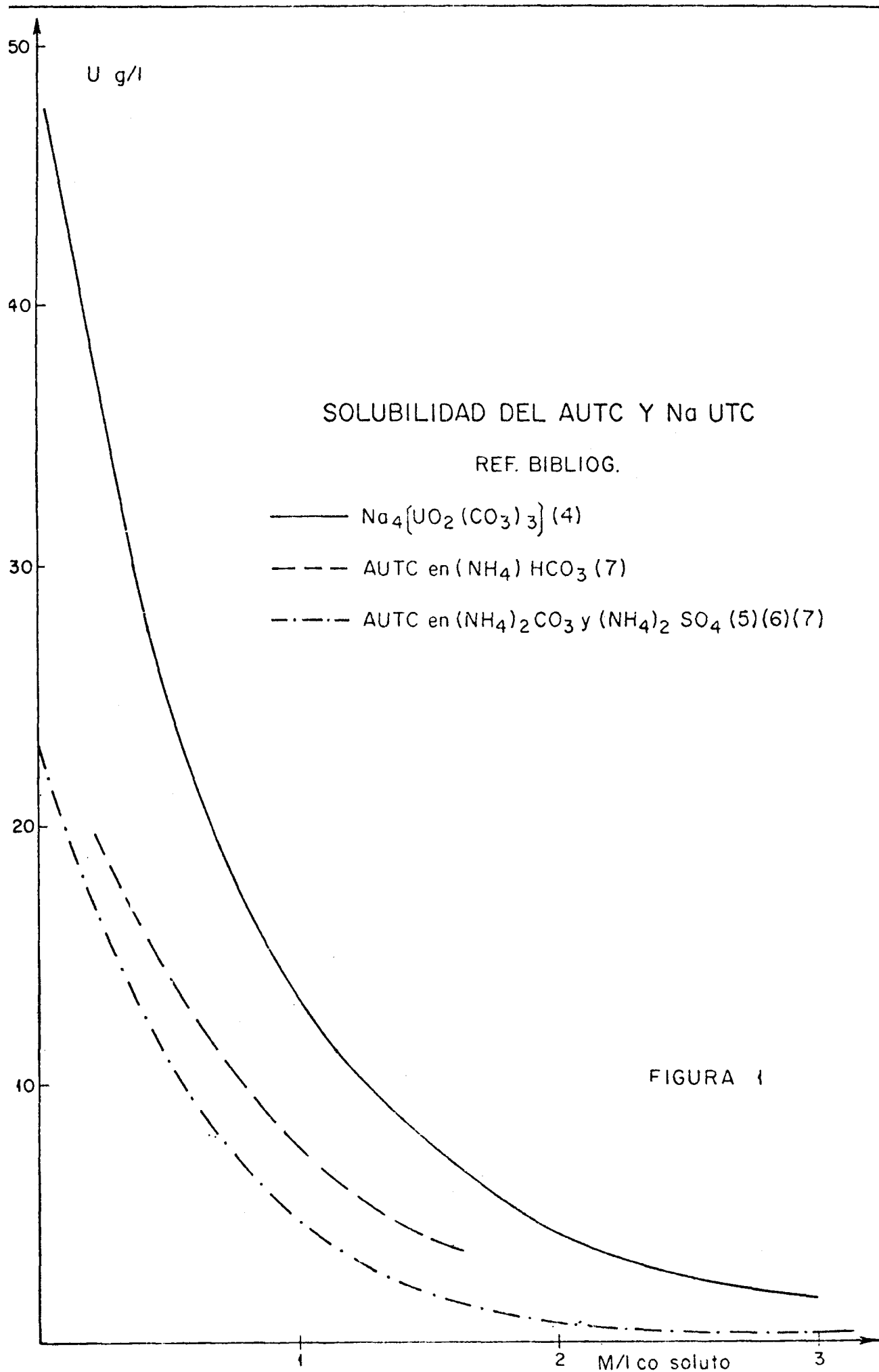
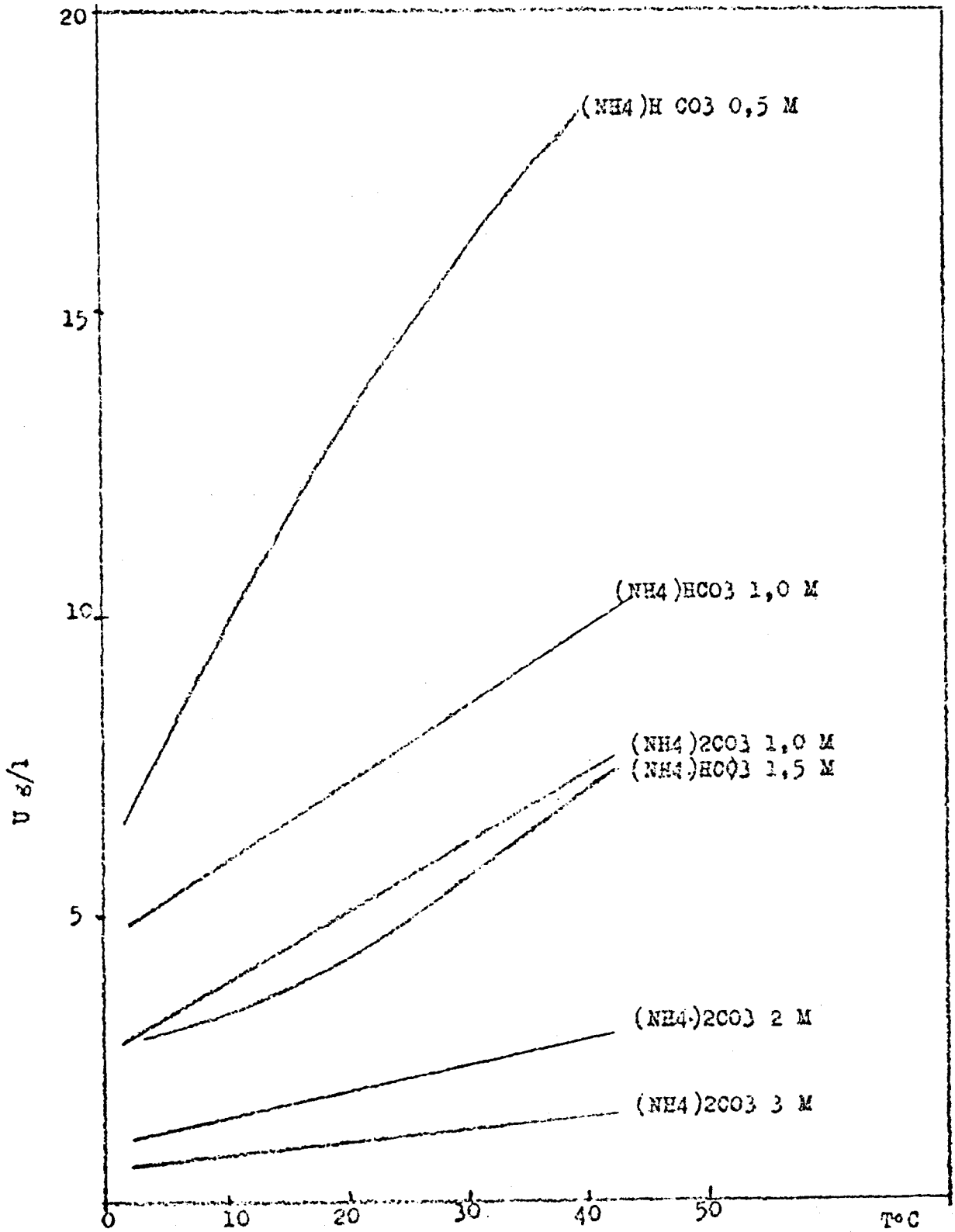


FIGURA 2

SOLUBILIDAD DEL URANIL TRICARBONATO DE AMONIO
EN FUNCION DE LA CONCENTRACION Y LA TEMPERATURA



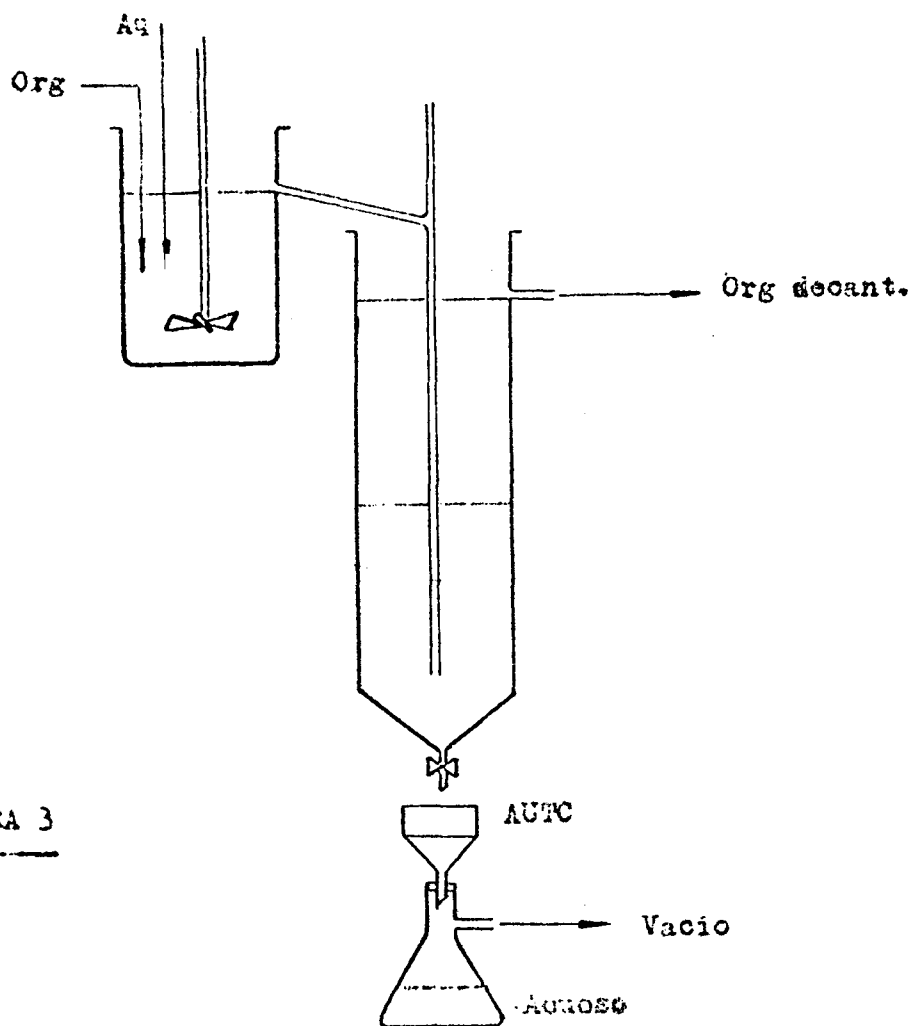


FIGURA 3

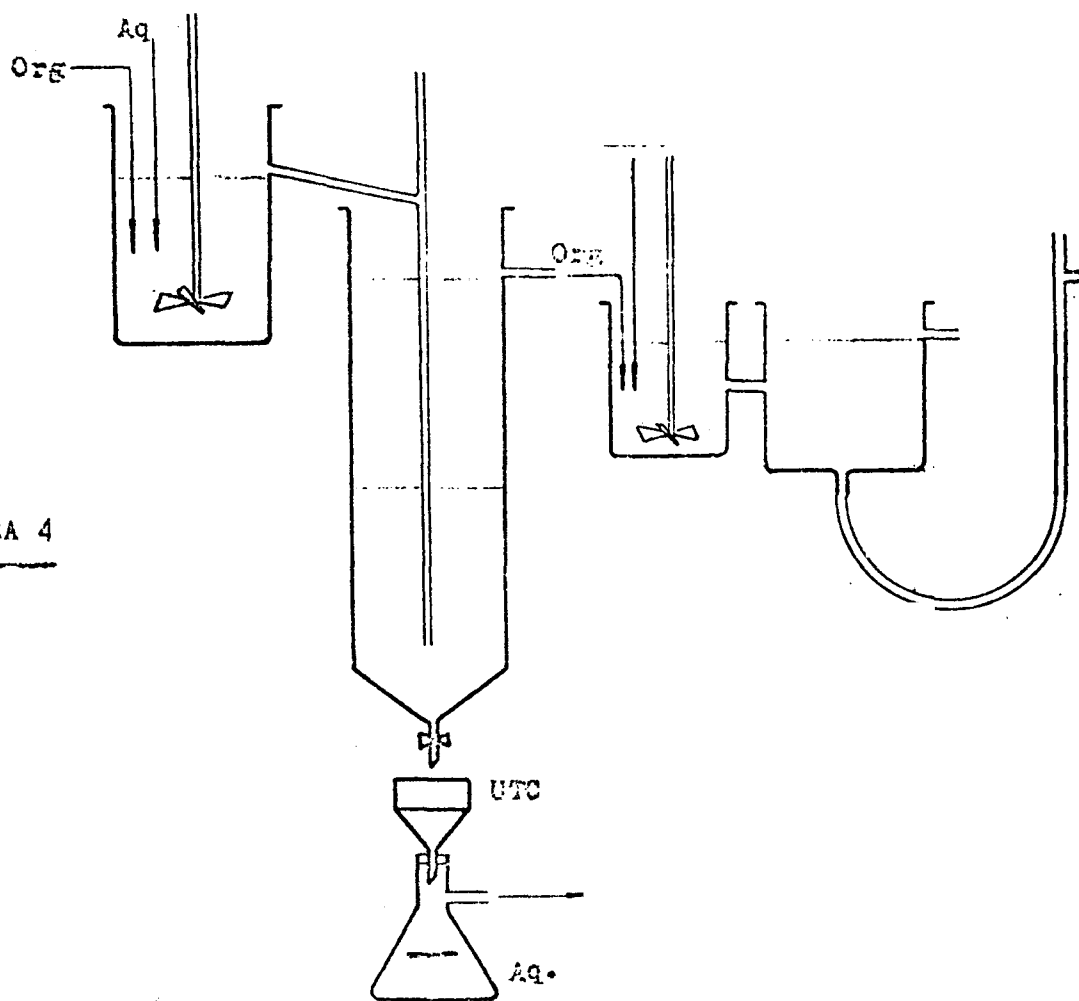
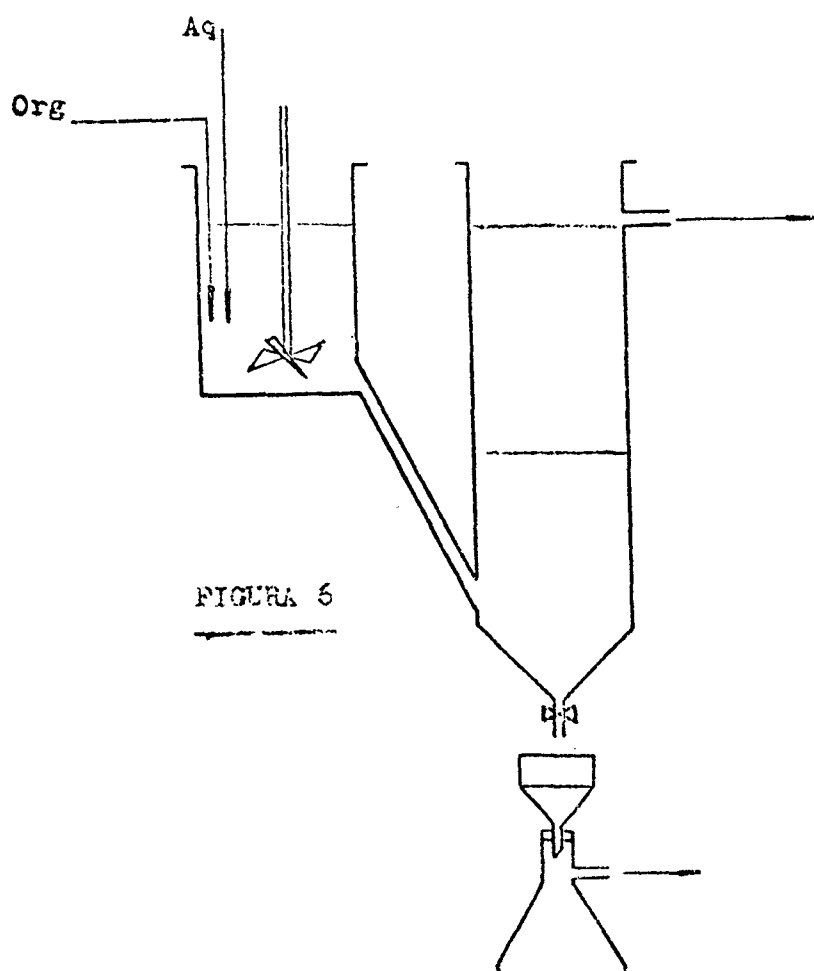
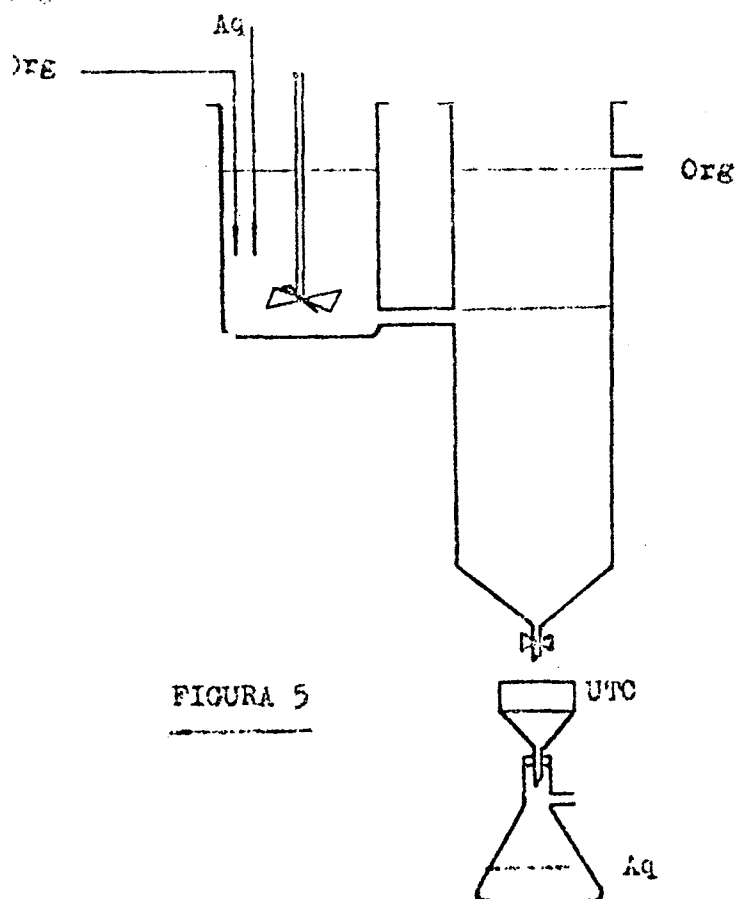
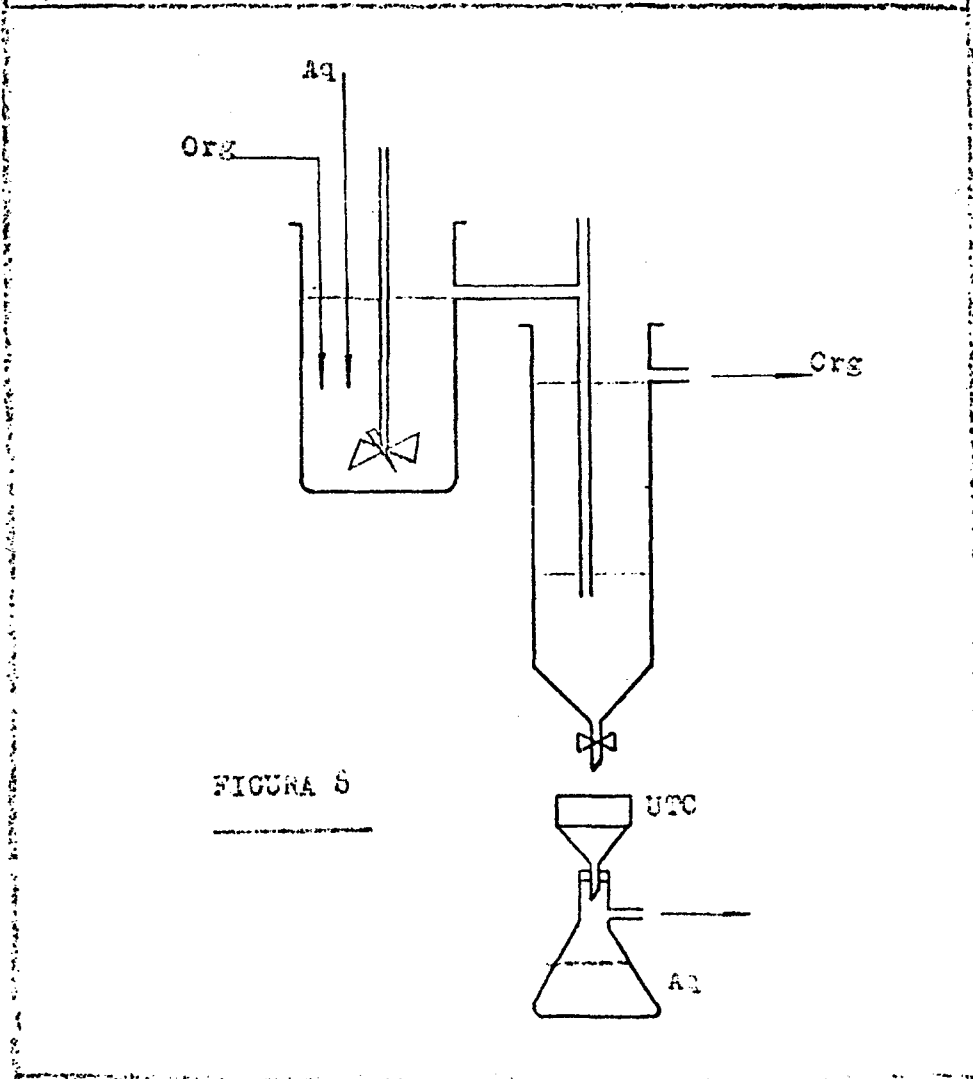
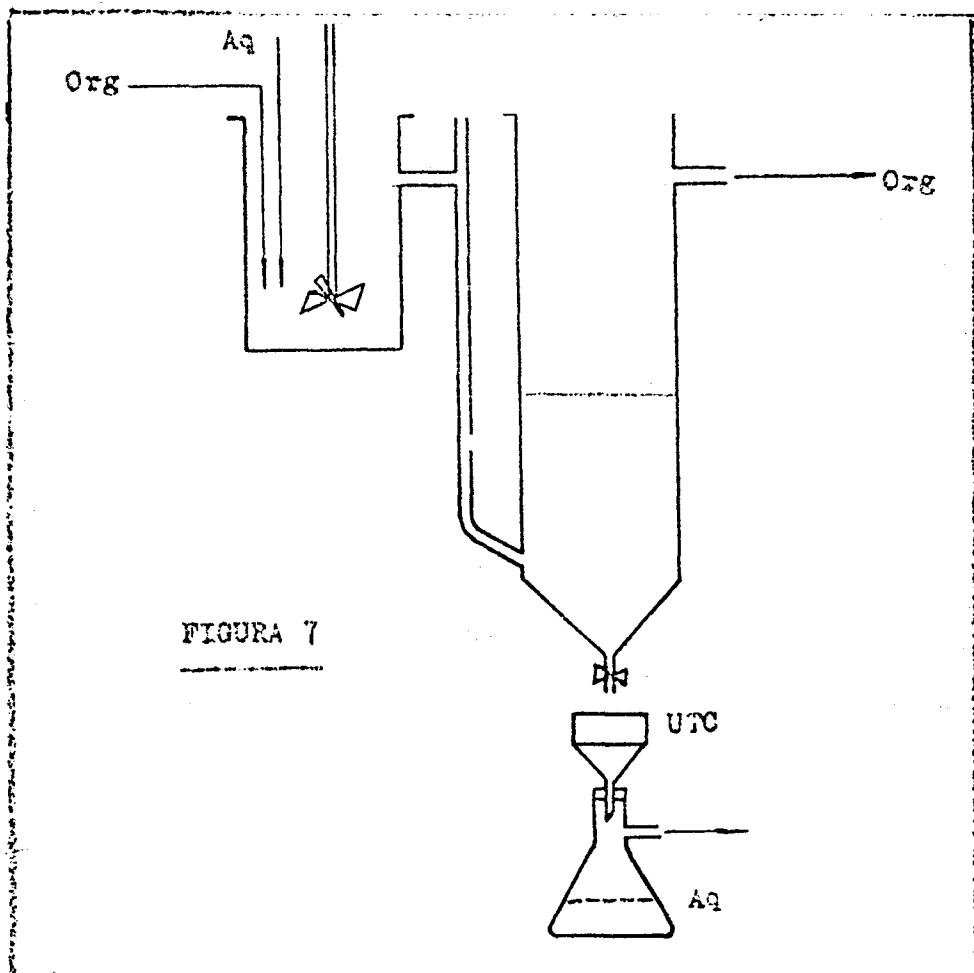


FIGURA 4





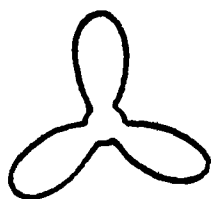
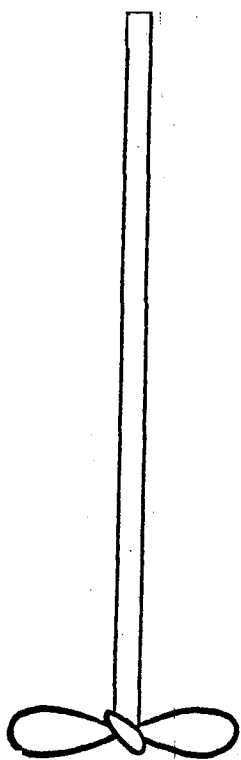


FIGURA 9

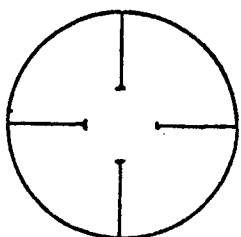
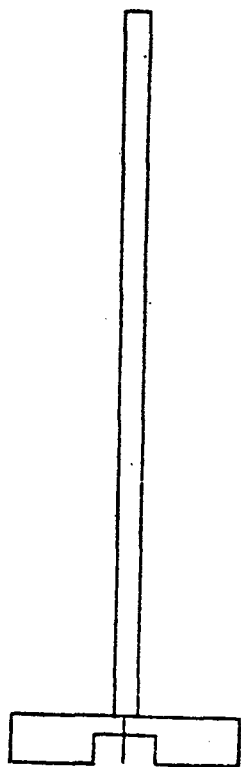


FIGURA 10

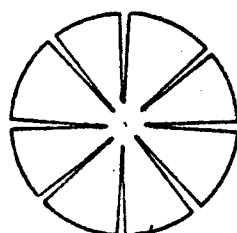
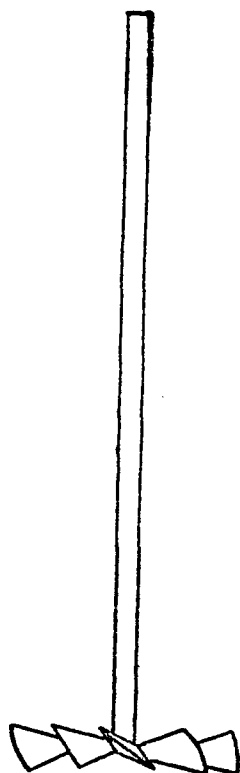


FIGURA 11

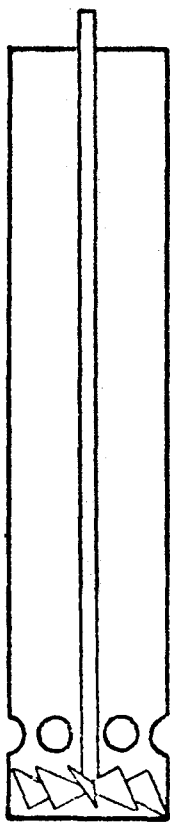


FIGURA 12

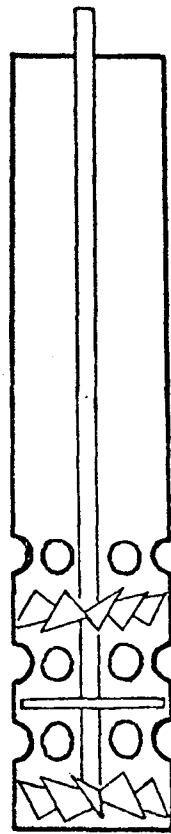


FIGURA 13

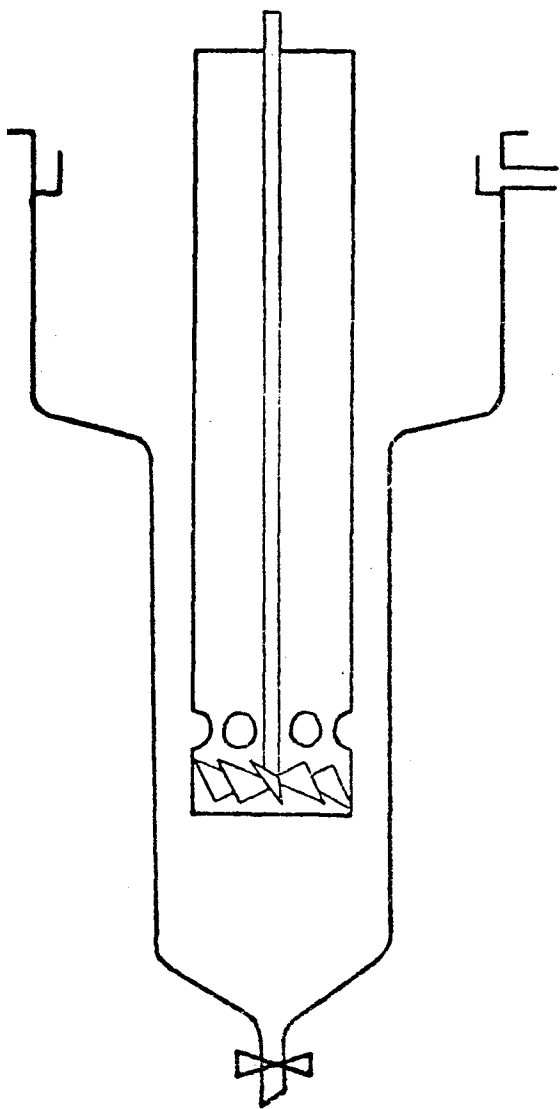


FIGURA 14

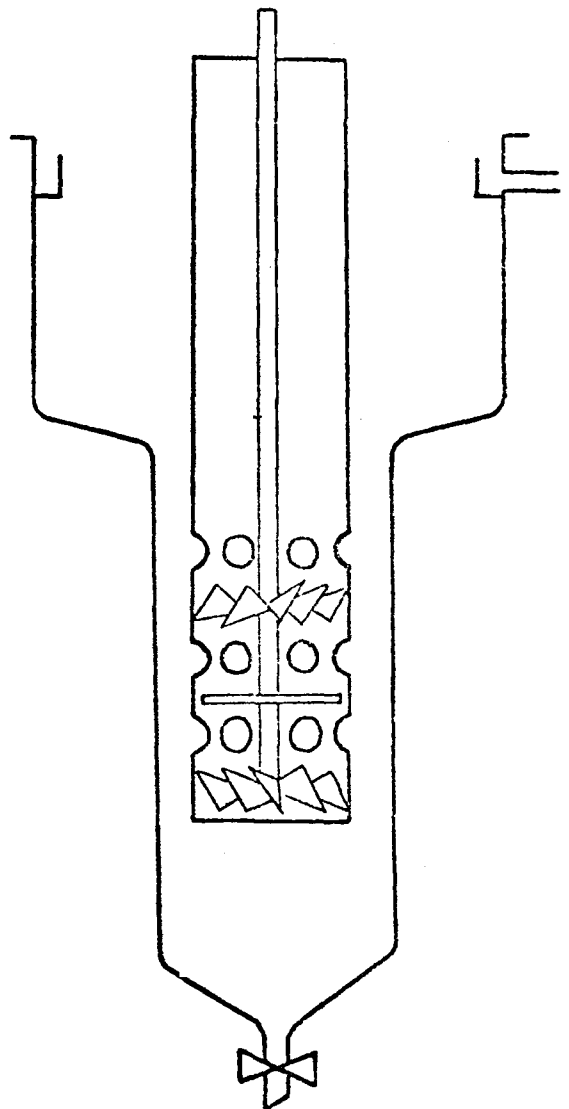


FIGURA 15

B I B L I O G R A F I A

1. K.B.BROWN, C.F. GOSHMAN, D.J.GROUSE, C.A.BLAKE and A.D. RYON: P/509 - 2nd.Int.Conf.Peac.Uses At.Energy - Geneve 1958
2. K.B.BROWN - U.S.A.E.C. - ORNL 2388 (1957)
3. E.G.MACCHIAPERNA: Rev.Fac.Cienc.Univ.Nac.La Plata (1961), pp 81-93.
4. H. BLOVSKIKH, A.J. SHARBOVSKY: Composés mélanges de carbonate d'uranyls, ammonium et sodium. - Zh.Neorg.Khim. SSSR, 1961, 6, 6 1300-1301
5. E.G.MACCHIAPERNA: Métallurgie de l'Uranium - C.E.A. - SC 63-039 (1963)
6. C.A. BLAKE, K.B.BROWN et al.: USAEC - ORNL 2172 (1957)
7. F.J. HURST y D.J. GROUSE - USAEC - ORNL 2952 (1960)
8. F.J. HURST y D.J. GROUSE - USAEC - ORNL 3064 (1961)
9. I. CHERNYAEV, V.A. GOLUBIN et al. - 2nd. Conf. Peac. Us. At. En. Gêneve 1958, P/2132
10. E.G. MACCHIAPERNA: Extraction de l'uranium par le carbonate d'ammonium. Comptes Rendus du 6ème Congrès International sur la préparation de matériaux - M.D. p.242-255 (1962)
