

**ESTUDIO PRELIMINAR DE LA EXTRACCION DE URANIO DE LAS
ARENAS FOSFATICAS DE NAVAY (EDO TACHIRA)**

Antonio L. CARDENAS R., Julián SUAREZ G. DE C.
Escuela de Ingeniería Química
Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela

RESUMEN

Las arenas fosfáticas de Navay son un yacimiento pobre de fosfatos pero con contenidos de Uranio que pueden justificar su explotación. El reparto de P_2O_5 así como el del Uranio es bastante irregular. Las arenas superficiales (hasta 10m de profundidad) tienen un bajo contenido de P_2O_5 pero alto en uranio, concentrándose ambos en la granulometría mayor de 100 mallas (13.34% P_2O_5 ; 262 ppm U). El manto fosfático propiamente (10 a 20 m de profundidad) tiene un mayor contenido de P_2O_5 (12.6% promedio) pero menor U (16 ppm). El proceso de lixiviación sulfúrica del mineral del manto fosfático fué estudiado. Los resultados óptimos fueron usados para lixiviar las fracciones más ricas en Uranio. El estudio cinético así como los valores al equilibrio son discutidos.

ABSTRACT

Uranium preliminar recovery from Navay phosphatic sands. Navay Phosphatic sands have a low percent of P_2O_5 but U contents that could justified their exploitation. The P_2O_5 distribution is very irregular and so is the U. The surface sands (till 10 m deep) have P_2O_5 low content but high on U. The two are concentrated in the grain sizes over 100 mesh (13.34% P_2O_5 , 262 ppm U). The phosphatic mantle (10-20 m deep) has a higher content on P_2O_5 (12.6% average) but lower on U (16 ppm). The sulphuric leaching process of P_2O_5 from Phosphatic mantle was studied. The optimal results were used to leach the Uranium fractions. The kinetic study so as the equilibrium results are discussed.

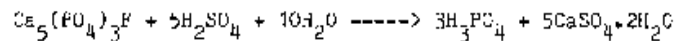
INTRODUCCION

El mineral de Navay está constituido por un doble manto de Arenas Fosfáticas que cubre una superficie de 24 Ha. El manto superior de un espesor de 10 m está constituido en un 94% por arena conteniendo un promedio de 5% de P_2O_5 , siendo el resto predominantemente SiO_2 . El manto inferior presenta un promedio más elevado de P_2O_5 12.54%. Ambos mantos muestran radio-actividad proveniente de contenidos variables de Uranio (Tabla 1). El yacimiento debe su origen a la posible meteorización del escudo de la Guayana. Los contenidos en P_2O_5 y Uranio no ameritarían a primera vista una explotación del yacimiento,

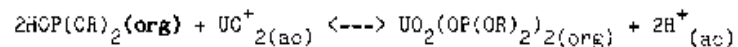
sin embargo, la capa superficial presenta una importante anomalía en su reparto de fosforita y por ende de Uranio. La tendencia a formar nódulos de la Fosforita hace que más del 90% del contenido de P_2O_5 en el manto superficial se concentre en las granulometrías > 100 mallas (Tabla II) donde el contenido de Uranio llega a 265 ppm (grs/tonelada). La separación mecánica es fácil, previo secado del mineral, por lo que el estudio de los procesos de recuperación de P_2O_5 y U de ambos mantos tiene plena justificación.

GENERALIDADES

Todos los procesos de Uranio a partir de Fosfatos están basados en la extrema afinidad del ión UO_2^+ con el H_3PO_4 . El proceso es similar al de obtención de H_3PO_4 por vía húmeda (1)(2) cuya reacción típica puede representarse por:



el HF reacciona en su mayor parte con la sílice para dar el SiF_4 (volátil) y el sulfato de calcio precipitado se filtra. En el lixiviado queda el H_3PO_4 y el Uranio en forma de UO_2^+ . El ión puede extraerse de la capa acuosa vía extracción por intercambiadores iónicos líquidos, existiendo una serie de derivados de las alquilaminas y de los ácidos organo-fosforados que permiten realizar esta extracción (3)(4). En general la reacción para un organo fosforado puede representarse por:



Como se desprende de lo anterior la recuperación del Uranio depende en forma decisiva de la del ácido fosfórico, la cual a su vez lo es de la molienda, la concentración de ácido, las relaciones másicas de éste y el mineral así como de la temperatura.

EXPERIMENTAL

La oficina de Mérida del Ministerio de Energía y Minas nos cedió arenas superficiales y del manto de fosfatos estando estas últimas ya molidas a 100 mallas. Las arenas superficiales fueron secadas y fraccionadas haciéndose el análisis granulométrico y químico de las fracciones (Tabla I y II). Los

análisis se realizaron por fotocolorimetría usando el método del Vanadato (5) para el P_2O_5 y el del Arsenazo para el Uranio (6).

Para determinar el micro-espacio de los óptimos del proceso de obtención del H_3PO_4 se tomaron los valores recomendados en la literatura (1) se fijaron n-1 variables estudiándose la dependencia de una de ellas. En la segunda experiencia el óptimo de la primera se hace constante y se determina la influencia de la segunda y así sucesivamente. El orden fué: relación ácido a roca, temperatura y concentración.

En un reactor de tres cuellos se agregaron 50 grs de mineral, el reactor se llevó a la temperatura escogida (70°C) en un termostato y se le agregó bajo agitación la cantidad de H_2SO_4 de la concentración elegida previamente llevado a la misma temperatura. La agitación se mantuvo constante (400 r.p.m.) durante todas las experiencias. Con una cuchara de vidrio diseñada para tomar 1 gramo de muestra se tomaron estas a intervalos definidos, vaciándola en una vaso de agua fría, previamente tarado de manera de detener la reacción. Las muestras fueron aforadas a 100 cc y sus contenidos en fósforos y en Uranio determinados. En todas las experiencias se determinó la concentración de Fe^{3+} debido a que este metal es importante en el proceso de extracción de Uranio, el Fe se determinó en un espectrofotómetro de absorción atómica a $\lambda = 248.3$ nm.

Recuperación de Uranio. La fracción molar de 100 mallas de las arenas superficiales fueron pulverizadas en un molino de anillos a -400 y se les hizo una cinética de extracción de fosfatos. También se hizo el análisis de la fracción sin moler y de la superior a 100 mallas sin pulverización.

DISCUSION DE RESULTADOS

Extracción de P_2O_5 (7)

En la extracción de P_2O_5 se optimizaron tres variables, que fueron la relación ácido: roca, la temperatura y concentración de ácido. Esta extracción se hizo con el manto fosfático. En cuanto a las variables estudiadas se tiene:

1) Temperatura: es este caso (Figura 1) se observa que la temperatura óptima es de 70°C. Esta experiencia se hace con el ácido al 70% y la relación ácido: roca de 1,2:1. Se manifiesta claramente un efecto cinético; a medida que aumenta la temperatura, aumenta la velocidad de extracción hasta llegar a 70°C. En la figura se observa como al pasar de 40°C a 60°C, la velocidad de extracción aumenta alcanzándose el equilibrio a los 30 minutos (para 60°C) y a los 75 minutos (para 40°C).

TABLA I.-ANÁLISIS QUÍMICO MANTO FOSFÁTICO (10 m profundidad)

COMPONENTE	COMPOSICION
P ₂ O ₅	12,54%
Fe	0,42%
U	16,0 ppm
SiO ₂	77,1%

TABLA II.-ANÁLISIS QUÍMICO Y GRANULOMÉTRICO ARENAS SUPERFICIALES

GRANULOMETRIA	% peso	P ₂ O ₅	U ppm
+100	4,6	13,34	262
-100+140	4,70	1,95	-
-140+200	35,5	0,46	-
-200	55,2	2,54	-

TABLA III.-RECUPERACION ARENA SUPERFICIAL -100 MALLAS

Relación ácido/roca 1,2/1
 Concentración H₂SO₄ 70%
 Temperatura 70°C
 Mineral: P₂O₅ 13,34%, Fe 1,38%

TIEMPO(min)	PORCENTAJE DE EXTRACCION	
	P ₂ O ₅	U
5	23,37	-
15	39,57	15,09
30	46,67	-
45	47,36	27,14
60	48,25	-
75	49,61	24,59

TABLA IV.-RECUPERACION ARENA SUPERFICIAL MOLIDA -400 MALLAS

Relación ácido/roca 1,2/1
 Concentración H₂SO₄ 70%
 Temperatura 70°C

TIEMPO(min)	PORCENTAJE DE EXTRACCION	
	P ₂ O ₅	U
5	0,72	-
15	0,51	-
30	0,59	-
45	0,47	-
60	0,55	-
75	0,84	-

TABLA V.-RECUPERACION ARENA SUPERFICIAL -100 MALLAS

Molida -400 mallas
 Relación ácido/roca 1,2/1
 Concentración H₂SO₄ 70%
 Temperatura 70°C
 Mineral P₂O₅ 13,34%, Fe 1,38%, U 262 ppm

TIEMPO(min)	PORCENTAJE DE EXTRACCION		
	P ₂ O ₅	Fe	U
5	45,28	84,78	45,76
15	56,24	94,93	-
30	64,75	98,55	-
45	64,54	96,38	-
60	64,24	94,20	-
75	62,32	93,19	42,79

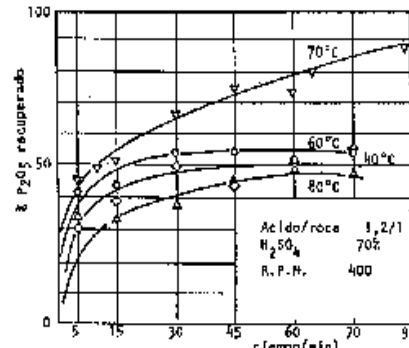


FIG. 1.- INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

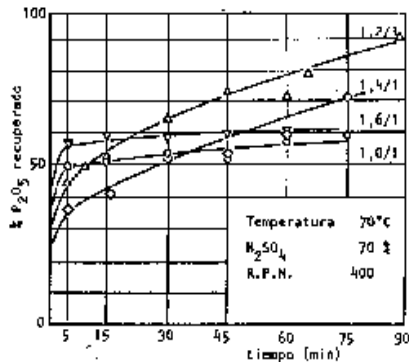


FIG. 2.- INFLUENCIA DE LA RELACION ACIDO/ROCA.

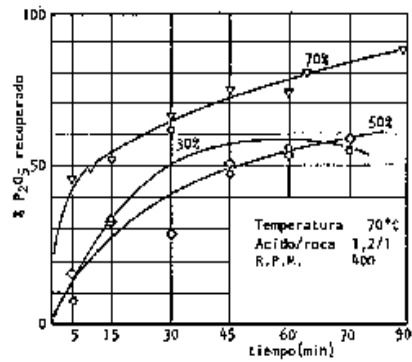


FIG. 3.- INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE H₂SO₄

Al pasar a 70°C el equilibrio se alcanza aproximadamente a los 65 minutos, pero el porcentaje de extracción está siempre por encima de los demás casos analizados. También se hizo una cinética a 80°C, y se observa que el porcentaje de extracción es mucho menor que en los otros casos, esto se puede explicar debido a la formación de una capa de sulfato de calcio, que impediría la difusión del reactivo al núcleo del grano de mineral.

2) Relación Acido: Roca: en la Figura 2 se observa el comportamiento del sistema, con una concentración de ácido sulfúrico del 70% y una temperatura de 70°C. En la figura se observa que al pasar de una relación de 1:1 a 1,2:1 el porcentaje de P_2O_5 extraído aumenta notablemente. Esto puede explicarse debido a que se llega a una relación estequiométrica entre el ácido y el trifosfato cálcico. Luego al pasar de 1,2: a 1,4:1 se tiene una disminución del porcentaje extraído de P_2O_5 . Esto puede ser debido a que el sulfato de calcio y el fosfato dicálcico forman cristales monoclinicos, y al aumentar la cantidad de iones sulfatos, los fosfatos pasan a los cristales (bajo ciertas condiciones) a sustituir a los iones sulfatos. Otra razón es que al aumentar la concentración de ácido (y esto se ve claramente cuando se llega a una relación de 1,6:1), la velocidad de precipitación del yeso aumenta y se cubren de sulfatos las partículas creandose así una capa que impide que el resto del mineral reaccione.

3) Concentración de Acido: La Figura 3 da una idea del comportamiento de esta variable. Si comparamos los tiempos, se tiene que a los 5 minutos con una concentración del 30% se extrae el 6.99% de P_2O_5 ; con una concentración de ácido del 50% en el mismo tiempo se extrae el 15.71% y al 70% en el mismo tiempo la extracción es del 45.57%, es decir, tres veces más que a concentración del 50% y unas 6 veces más que a concentración del 30%. En cuanto a los valores finales, se tiene que a medida que aumenta la concentración de ácido hasta el 70%, la cantidad extraída es mayor. Con los ácidos a 30% y 50% no se llega a extraer el 60% del P_2O_5 , esto indica que seguramente el H_2SO_4 es el reactivo limitante y no deja proseguir la reacción. En el caso del 70% se tiene una concentración óptima ya que se extrae el 90% del P_2O_5 .

Extracción de Uranio (7)

Al analizar los resultados del uranio en el mineral (Tabla II) se tiene que hay una fracción que tiene considerable cantidad de uranio. Esta fracción

es la de arenas superficiales, con partículas mayores a 100 mallas, que contienen en promedio 262,27 ppm de Uranio. En otras palabras hay 262.27 g por tonelada de mineral; esta cantidad es considerable y está dentro del rango de las cantidades aceptables para ser tratadas y extraerles el uranio sin embargo, esta fracción representa el 4,60 al 5,50% (tablas 17 y 18) de las arenas totales. Esto quiere decir que de cada tonelada de arena, sólo el 4,6 a 5,5% son tratables mediante el método industrial para extraer el uranio del proceso por vía húmeda.

También es necesario destacar que esta fracción es la más rica en fosfatos (13.34% como $P_{-2}U_5$).

Se hicieron varias experiencias, con los valores óptimos obtenidos para la extracción del H_3PO_4 , y se midió el porcentaje de uranio extraído. Los resultados fueron los siguientes:

1) Arena mayor de 100 mallas sin moler: en este caso se pudo extraer un 49,61% del fosfato, y un promedio de 25.50% de extracción del uranio (Tabla III).

2) Arena sin fraccionar molida a menos 400: a esta arena se le extrajo una cantidad muy pequeña de fosfatos (Tabla IV) y el uranio es tan poco que no pudo ser medido; en otras palabras no se extrae uranio.

3) Arena superficial mayor a 100 mallas molida a menos 400: en este caso aumenta el porcentaje de fósforo extraído, (Tabla V) esto debido a que el tamaño de partícula disminuye y el ácido sulfúrico puede atacar mejor al mineral. Así mismo aumenta la extracción del uranio a un porcentaje de 44,25% en promedio. Pero este aumento está muy por debajo de las condiciones obtenidas industrialmente de 79-90%. (8)(9).

Estas experiencias se hicieron manteniendo las condiciones óptimas encontradas para el manto fosfático; es posible que sea necesario, buscar un óptimo para la fracción de arenas superficiales mayor a 100 mallas, pero no debe estar muy lejos del encontrado para el manto fosfático ya que en ambos el fósforo se encuentra como fosfato de calcio, de composición similar.

De los resultados obtenidos se puede deducir que el uranio está ligado a los fosfatos, es decir, el perfil de concentración de uranio es similar al de estos. Se puede también inferir que el uranio en la roca está en forma de austenita: $Ca(UO_2)(PO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

CONCLUSIONES

1) Las condiciones óptimas para obtener ácido fosfórico para el proceso de vía húmeda del manto fosfático de Navay, molido a menos de 100 mallas son las siguientes:

- a) Relación Ácido: Roca = 1,2:1
- b) Temperatura de Operación = 70°C
- c) Concentración de H_2SO_4 = 70%

Bajo estas condiciones es posible extraer el 88,88% del P_2O_5 presente en la roca.

2) Debido a la baja cantidad de fosfatos en el manto fosfático (12,54%), no es rentable su tratamiento para obtener H_3PO_4 .

3) El uranio está concentrado en la granulometría mayor a 100 mallas de las aronas superficiales; fracción que representa sólo el 5% del total. Haciendo cálculos se llega a que la cantidad total de uranio en el yacimiento es de 79,2 ton, lo que no justifica levantar una infraestructura para extraerlo.

4) Bajo las condiciones de operación utilizadas sólo es posible extraer un máximo de 44,25% del uranio de la fracción más rica en él. Este porcentaje es muy bajo.

REFERENCIAS

- <1> MIRANDA S., SUAREZ J., y HURTADO R.; "Estudio de la solubilización de la fosforita de Lobatera (Estado Táchira) por medio del H_2SO_4 ", "Ciencia e Ingeniería" N° 14, 39-50 (1977)
- <2> CORBRIDGE D.E.; "Phosphorus" Elsevier Sc. Pub. Co. Amsterdam (1978)
- <3> YUM C.K., KWON Y.S., et al; "Solvent extraction of Uranium from Phosphoric Acid" Processing of energy and Metallic Minerals AIChE Symposium series N° 216 Vol. 78, (1982)
- <4> AMEK S.; "Refinación de los metales no férricos por Extracción por Disolventes". Ingeniería Química AÑO XVII N° 189 Diciembre (1984)
- <5> BABKO A., PILIPENKO A.; "Photometric Analysis Ed. Mir. Moscú (1976)
- <6> CHARLOT G.; "Dosages absorptiométriques des Elements Minéraux" Ed. Masson, París (1978)
- <7> CARDENAS RODULFO A.L.; Tesis Ingeniería Química, U.L.A. (1983)

- <8> GREEK B., ALLEN O., TYNAN D. "Uranium Recovery from wet Process Phosphoric Acid". Ind. and Eng. Chem. Vol. 49 N° 4 (1957)
- <9> HUNST F., CROUSE D. "Recovery of Uranium from wet Process Phosphoric Acid by Extraction with Octylphenylphosphoric Acid" Ind. Eng. Chem. Proc. & Dev. 13 N° 3 (1974)