

Solución al Problema de Formación de Emulsiones Estables durante el Proceso de Extracción por Solventes de Uranio con Aminas Terciarias

Mauricio Chocron¹, María Arias², Valeria Díaz³ y Arián Avato⁴

Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Libertador 8250 (1429), Buenos Aires, Argentina

¹ chocron@cnea.gov.ar, ² marias@cnea.gov.ar, ³ vdiaz@cnea.gov.ar, ⁴ avato@cnea.gov.ar

Resumen - En el año 2006, como parte del Plan Nuclear puesto en marcha por el Gobierno Nacional, se decidió la reactivación de la producción local de concentrados de uranio (yellow cake) a partir de minerales de uranio argentinos.

El proceso de producción de concentrado de uranio consta de varias operaciones unitarias en serie: reducción del tamaño, extracción sólido-líquido o lixiviación, separación sólido-líquido, extracción y re-extracción líquido-líquido y precipitación. Este trabajo se centra en la extracción líquido-líquido entre dos fases inmiscibles para la purificación del uranio presente en los lixiviados del mineral, proceso conocido como extracción por solventes con aminas terciarias.

En el presente trabajo se estudian distintos métodos para evitar la formación de emulsiones estables, problemática surgida durante la aplicación de la metodología de Contactos Simples Consecutivos en Batch (CSCB). En primera instancia se estudiaron las operaciones de filtración y clarificación con el objetivo de reducir el contenido de sólidos en suspensión, pero dichas operaciones no lograron evitar la formación de emulsiones estables.

Finalmente el problema fue resuelto estudiando el tipo de emulsión que se forma durante el contacto de las fases. Se observó que trabajando con fase orgánica continua durante el mezclado se evita la formación de emulsiones estables, obteniendo además elevados porcentajes de extracción de uranio.

Palabras clave: uranio, extracción por solventes, aminas, emulsiones

Solution to the Problem of Formation of Stable Emulsions along the Process of Extraction of Uranium with Tertiary Amines

Abstract - In the year 2006, as a part of the national nuclear programme which was re-initiated by the National Government, the reactivation of the local production of uranium concentrates (yellow cake) from Argentine uranium ores was decided.

The process of production of uranium concentrates consists of a series of unit operations: size reduction, solid-liquid extraction or leaching, solid-liquid separation, liquid-liquid extraction and stripping and precipitation. This paper focuses in the liquid-liquid extraction between two immiscible phases for the purification of uranium present in the acid leached liquor, process known as solvent extraction with tertiary amines.

The present work studies different methods to avoid formation of stable emulsions, problem noticed during the application of the so-called Consecutive Simple Batch Contact (CSBC) methodology. As a first step the operations of filtration and clarification were studied in order to reduce content of solids in the suspension, but this was not enough to avoid formation of emulsions.

Finally the problem was solved analyzing the type of emulsion formed during the contact of the phases. It was observed that operating with continuous organic phase during mixing, the formation of stable emulsions is avoided in simultaneous with a higher yield of recovery of uranium.

Keywords: uranium, solvent extraction, tertiary amines, emulsions

INTRODUCCIÓN

La reactivación del sector nuclear en la Argentina gracias al Plan Nuclear puesto en marcha en el año 2006 por el Gobierno Nacional expresa la necesidad de recuperar la capacidad de exploración y producción de uranio a partir de minerales argentinos, teniendo en cuenta no sólo el incremento en el precio internacional sino también los requerimientos de uranio por parte de las centrales nucleares de potencia en operación y de las futuras a construirse. Esta necesidad futura motivo a la Gerencia Química de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) a retomar sus estudios de desarrollo de procesos en hidrometalurgia del uranio a partir de minerales argentinos.

En las plantas de procesamiento de estos minerales el uranio es extraído y concentrado para convertirlo en un producto intermedio semi-refinado conocido industrialmente como yellow cake. Este concentrado de uranio es posteriormente en otras facilidades para obtener uranio metálico, UO_2 o UF_6 (Merrit, 1971). Estos últimos finalmente son los componentes fundamentales para la fabricación de los elementos combustibles que son utilizados en los reactores nucleares de potencia (Benedict, 1981).

Los métodos utilizados para el procesamiento de minerales de uranio son esencialmente los mismos que se utilizan con otros minerales. Podemos listar una serie de operaciones unitarias consecutivas que son utilizadas normalmente en la industria: (1) reducción de tamaño, (2) lixiviación, (3) separación de sólidos y lavado, (4) concentración y purificación, (5) precipitación y separación sólido-líquido, y finalmente (6) secado o calcinación (International Atomic Energy Agency, 1990).

Este trabajo se sitúa específicamente en la etapa (4) de concentración y purificación del uranio presente en los lixiviados del mineral, utilizando la extracción por solventes como operación unitaria para lograr este cometido. En dicha operación se ponen en contacto dos fases inmiscibles que se mezclan por agitación mecánica durante un tiempo determinado formando una dispersión de una de las fases en la otra, es decir, una emulsión. Luego esta emulsión pasa a un decantador en donde la dispersión se rompe (coalescencia) y las fases se separan. Si esto último no ocurre durante un tiempo prudencialmente corto, entonces se dice que se ha formado una emulsión estable, lo cual genera inconvenientes operativos en el proceso (Ritcey et al., 1974).

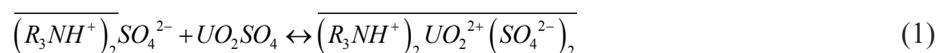
En este trabajo se estudian distintos métodos para evitar la formación de emulsiones estables durante el proceso de extracción por solventes de uranio. Los lixiviados de mineral con los cuales se realizó poseen molibdeno asociado al uranio, el cual se co-extrae en el proceso de extracción, por lo que se presentarán también resultados de la extracción del molibdeno.

DESARROLLO

Extracción por solventes con aminas terciarias

La extracción por aminas es ampliamente utilizada a escala industrial en la extracción de uranio de lixiviados ácidos sulfúricos del mineral. La característica fundamental de este tipo de extracción líquido-líquido es que ambas fases son inmiscibles.

Este proceso puede entenderse como un intercambio aniónico líquido debido a que el complejo metálico aniónico presente en la fase acuosa reemplaza al 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 ($R_3N-H^+L^-$) 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. Se presume que la reacción ocurre en la interface o en la fase acuosa donde hay una baja concentración de amina disuelta (Rydberg et al., 2005).



Para lograr el intercambio aniónico se debe previamente activar la amina lo cual se logra contactando el solvente aminado con una solución acuosa de ácido sulfúrico. Ésto se realiza en un proceso de acondicionamiento previo a la extracción de uranio. En este proceso la amina extrae el ácido de la solución acuosa para formar la sal de amina o el par iónico polar ($R_3NH^+L^-$) en la fase orgánica (ecuación 2), el cual es capaz de interactuar con la especie metal (Ritcey et al., 1974).



Las aminas terciarias (R_3N), como Adogen 363 o Alamine 336, han sido los extractantes aniónicos más utilizados para la purificación del uranio contenido en lixiviados ácidos sulfúricos. Aunque estos extractantes son relativamente selectivos de uranio, existen sin embargo otros metales con similitudes químicas que se co-extraen. En el caso particular de estudio que se presenta en este trabajo, la mayor impureza que compite y se co-extrae con el uranio es el molibdeno.

Composición de la fase orgánica

El solvente, nombre utilizado en la industria para llamar a la fase orgánica, está compuesto generalmente por una mezcla del reactivo extractante, un agente modificador y un diluyente. Cada uno de ellos cumpliendo una función específica:

Extractante: Sustancia activa que interactúa directamente con el ión metálico en el proceso de extracción. En el presente trabajo se utiliza una amina terciaria (Alamine 336®) con una concentración de 0,1M.

Modificador: Sustancia adicional cuya función es mejorar la velocidad de separación de fases, incrementar la solubilidad del extractante en el diluyente evitando la formación de una tercera fase y disminuir la tendencia a la formación de emulsiones. Generalmente se utilizan alcoholes de cadena larga (Isononanol) en una concentración de 5% v/v.

Diluyente: Líquido orgánico en el cual el extractante y el modificador son disueltos. Generalmente son fracciones derivadas del petróleo como el kerosene (ShellSol 2046_AR). Conforman más del 90% de la fase orgánica.

Dispersión en sistemas binarios

La agitación de dos fases inmiscibles, en el caso en estudio el lixiviado (fase acuosa) y el solvente (fase orgánica), puede resultar en dos tipos de dispersiones: una temporal, la cual requiere un tiempo mínimo para la coalescencia de la fase dispersa, y la otra forma emulsiones estables, siendo en este caso los tiempos de separación o coalescencia prolongados. Estas emulsiones estables pueden disminuir la eficiencia de extracción así como también generar problemas durante la operación (Ritcey et al., 1974).

La separación de las fases generalmente consiste en un proceso en dos pasos: una separación primaria en la cual la mayor parte de la emulsión se separa por sedimentación y coalescencia en las fases que la componen, seguido por una separación secundaria en la cual gotas de una fase que han sido arrastradas a la otra se escapan dejando la fase limpia. La velocidad de la primera separación es el factor controlante para el diseño y operación de los decantadores. Tanto para sistemas continuos como para discontinuos la capacidad de flujo de los decantadores es función del tipo de dispersión, la relación de fases, la potencia de mezclado y la temperatura.

Metodología CSCB - Contactos Simples Consecutivos en Batch

Es un procedimiento (Treybal, 1963) utilizado para simular a escala laboratorio una extracción en mul-

tietapas a contracorriente continua, en el cual se supone que cada contacto entre las fases es una extracción en etapa ideal (extracción en equilibrio). El procedimiento exige la mezcla repetida de la fase acuosa de alimentación (F_a) y de la fase orgánica (F_o) con el extractante en una serie de contactos en batch siguiendo un esquema preestablecido (Fig. 1). Esta serie de contactos, finalmente, producirá un efecto semejante a un proceso continuo en estado estacionario. Cada contacto representa una agitación seguida de una posterior 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.

Una vez finalizado el ensayo los contenidos de los contactos uno a cuatro habrán simulado en todos los aspectos (volúmenes, masas, concentraciones y demás propiedades) las distintas etapas correspondientes al diagrama de flujo de un proceso multietapas en estado estacionario (Fig. 2).

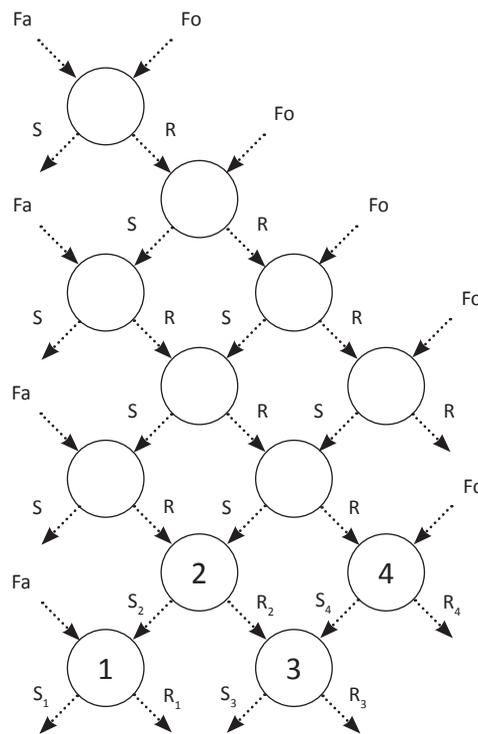


Figura 1 - Esquema CSCB utilizado para la simulación de un proceso de cuatro etapas en contracorriente

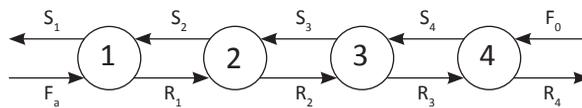


Figura 2 - Esquema de cuatro etapas en contracorriente resultado del ensayo CSCB

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Formación de emulsiones estables

Los primeros ensayos realizados según la metodología CSCB fueron realizados utilizando como fase

acuosa soluciones sintéticas de uranio y molibdeno. Como es de esperar en estas condiciones ideales (sin interferencia de las demás sustancias presentes en los lixiviados del mineral) los resultados fueron muy favorables alcanzando extracciones superiores al 99% para el uranio y al 98% para el molibdeno en un proceso con cuatro (4) etapas en contracorriente y una relación de fases acuosa a orgánica de tres ($R=A/O=3/1$). Durante el desarrollo de estas experiencias con soluciones sintéticas no se observaron problemas de índole fluidodinámicos como la formación de emulsiones estables o terceras fases.

En base a los resultados anteriores se realizaron experiencias con la metodología CSCB pero con lixiviados del mineral obtenidos en nuestros laboratorios. En estas condiciones, muchos más próximas a las del proceso real, los resultados siguieron siendo favorables con extracciones cercanas al 98% para el uranio, aunque fluidodinámicamente sí se observaron cambios. En todos los casos ($R= A/O =1, 2$ y 3) en determinados contactos dentro del esquema CSCB se formaron emulsiones estables en la interface (Fig. 3) con tiempos de separación de fases mayores a 15 min, llegando en algunos casos a no romperse la emulsión totalmente.



Figura 3 - Formación de emulsiones estables

Tiempos de separación de fase superiores a 5 minutos son inadmisibles a escala industrial debido a que, en principio, aumentan el tamaño de los equipos y, finalmente, pueden generar problemas importantes de operación en un proceso continuo.

Experiencias con lixiviados pre tratados

Con el fin de evitar la formación de dichas emulsiones estables y teniendo en cuenta que el único cambio que se realizó entre los dos tipos de ensayo fue la fase acuosa, lixiviados del mineral por soluciones sintéticas, se comenzó por realizar un ensayo de extracción CSCB con lixiviados previamente filtrados en vacío con filtro Millipore de $0,22 \mu\text{m}$. Mediante este pre-tratamiento se buscó disminuir el contenido de sólidos en suspensión. El resultado de este ensayo no fue satisfactorio, observándose en los mismos problemas operativos de formación de emulsiones estables.

Seguidamente se estudiaron las impurezas principales presente en el lixiviado (Tabla 1).

Altas concentraciones de impurezas como sílice o aluminio puede favorecer la formación de emulsiones estables durante el contacto de las fases, por lo que se realizó un pre-tratamiento del lixiviado con floculante (emulsión de poliacrilamida no iónica de peso molecular alto). Con una concentración de floculante de 30g/m^3 se logró reducir casi un 60% del contenido de sílice (Tabla 1).

	Concentraciones de las impurezas presentes en los lixiviados ($\mu\text{g/l}$)	Concentraciones de las impurezas presentes en los lixiviados con 30 g/m^3 de floculante ($\mu\text{g/l}$)
Al	1111	1145
Fe	3298	3151
P	422	374
Si	253	105
Ti	11	12
V	7	8

Tabla 1 - Tabla comparativa de las concentraciones de impurezas presentes en los lixiviados con y sin agregado de floculante

Con dicho lixiviado pre-tratado con floculante se realizó un nuevo ensayo CSCB. En los primeros contactos del ensayo se observó la formación de emulsiones estables con tiempos de separación de fases muy prolongados. Las emulsiones formadas fueron notablemente más persistentes a las obtenidas en los ensayos anteriores.

Llegando a este punto sin una solución concreta a este problema fluidodinámico, una nueva revisión bibliográfica nos orientó hacia la solución. El problema no era el contenido de sólidos en suspensión ni las impurezas como la sílice, si no el tipo de emulsión que se forma durante el mezclado de las fases, por lo que trabajando con fase orgánica continua durante el contacto de las fases se evitaría la formación de emulsiones (Treybal, 1963).

Asimismo se pudo atribuir la causa de dicho fenómeno a una serie de impurezas presentes en la fase acuosa que actúan como surfactantes y por lo tanto aumentan el tiempo de separación de las fases (Aguilar et al., 2008). Se puede listar dentro de estas impurezas a sólidos en suspensión, floculantes poliméricos, bacterias, algas, precipitados, ácidos orgánicos y materia orgánica proveniente del mineral, entre otros.

Estudio de continuidad de las fases

En los procesos de extracción por solventes una fase se dispersa en la otra mediante agitación. Dependiendo de cuál sea la fase que se dispersa se pueden identificar dos sistemas, uno en el cual la fase orgánica se dispersa en la fase acuosa y otro en el que la fase acuosa se dispersa en la fase orgánica, llamados sistema con “acuoso continuo” o con “orgánico continuo” respectivamente. En un proceso qué fases serán la dispersa y la continua va a depender de la relación volumétrica de éstas en el sistema y de las condiciones operativas en las cuales se inicia el proceso. La inversión de la fase, el momento en el cual la fase dispersa pasa a ser la fase continua y viceversa, puede ocurrir simplemente cambiando algunas condiciones de operación, como un aumento o disminución de los caudales de una o ambas fases que producirá un cambio en la relación volumétrica de las fases dentro del mezclador (Ritcey et al., 1974).

Finalmente, estudiando la continuidad de las fases el problema fue resuelto. Hasta este momento durante el desarrollo de la metodología CSCB no se había tenido en cuenta esta característica física de las emulsiones. Se pudo verificar que cuando se trabaja bajo condiciones tales que la fase orgánica sea la continua y la fase acuosa la dispersa (orgánico continuo) no se forman emulsiones estables.

La continuidad de la fase orgánica se logró mediante el goteo de la fase acuosa sobre la fase orgánica que ya estaba siendo agitada. La identificación de la fase continua se realizó midiendo la conductividad de la solución durante la operación de mezclado. En un sistema con fase orgánica continua no se detecta conductividad de la emulsión, por el contrario, si la fase acuosa es la continua se detecta conductividad (La Gamma et al., 2011).

Esto también puede ser verificado mediante una observación visual durante la separación de las fases en una ampolla. Cuando la fase orgánica es la continua, la emulsión se observa en la fase acuosa disminuyendo hacia una clara interface con la fase orgánica. En cambio cuando la fase acuosa es la continua ocurre lo contrario (Figs. 4 y 5).

En estas condiciones de operación, con fase orgánica continua, se realizaron nuevos ensayos CSCB tanto con soluciones sintéticas como con lixiviados del mineral con y sin pre-tratamiento (filtración y floculante), obteniendo para todos los casos tiempos de separación de fases menores a los 90 segundos sin observar formación de emulsiones estables. Alcanzando para dichos ensayos CSCB con 4 etapas y relación de fases acuoso a orgánico de tres ($R= A/O =3/1$) una extracción del 99% para el uranio y del 90% para el molibdeno.

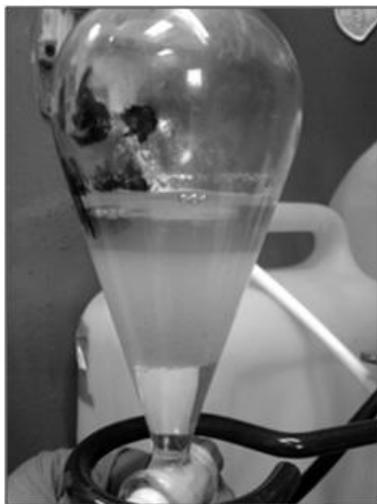


Figura 4 - Fase orgánica continua

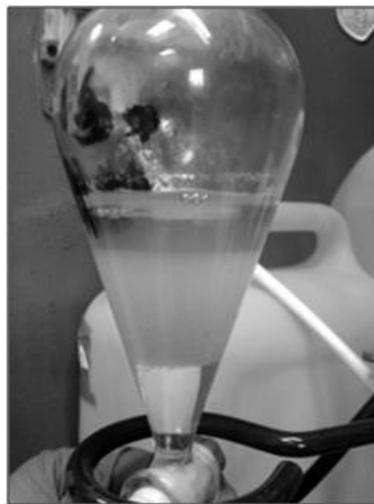


Figura 5 - Fase acuosa continua

En estas condiciones de operación, con fase orgánica continua, se realizaron nuevos ensayos CSCB tanto con soluciones sintéticas como con lixiviados del mineral con y sin pre-tratamiento (filtración y floculante), obteniendo para todos los casos tiempos de separación de fases menores a los 90 segundos sin observar formación de emulsiones estables. Alcanzando para dichos ensayos CSCB con 4 etapas y relación de fases acuoso a orgánico de tres ($R= A/O =3/1$) una extracción del 99% para el uranio y del 90% para el molibdeno.

CONCLUSIONES

La formación de emulsiones estables durante el proceso de extracción por solventes de uranio con aminas terciarias puede ser evitada operando con fase orgánica continua durante el contacto de las fases, es decir, logrando una dispersión del lixiviado del mineral (fase acuosa) en el solvente (fase orgánica).

Mediante la utilización de la metodología de Contactos Simples Consecutivos en Batch (CSCB), la cual simula experimentalmente a escala laboratorio un proceso de extracción multietapas en contracorriente continuo, se pudo verificar que al trabajar con fase orgánica continua durante el contacto de las fases, incluso con relaciones de fases acuoso a orgánico de tres ($R= A/O =3/1$), en un proceso de cuatro (4) etapas en contracorriente, no se forman emulsiones estables en ninguna de las etapas logrando tiempos de separación de fases menores a 90 segundos.

Por el contrario, en sistemas con fase acuosa continua trabajando con lixiviados del mineral se forman emulsiones estables que no pueden ser evitadas aún con pre-tratamientos de clarificación del lixiviado. Se pudo

observar, además, que en estos sistemas el agregado de floculante produce un efecto negativo aumentando la estabilidad de las emulsiones.

Finalmente podemos decir que la continuidad de las fases durante el mezclado no afecta a la extracción. En ambas condiciones de trabajo, acuoso continuo u orgánico continuo, se obtuvieron extracciones cercanas al 99% para el uranio.

AGRADECIMIENTOS

Al Departamento de Química Analítica de la CNEA por los análisis químicos realizados y a los técnicos Yamila Misischia y Juan de la Fuente que colaboraron en los ensayos.

REFERENCIAS

Merrit, *"The Extractive Metallurgy of Uranium"*, First Edition, Colorado School of Mines Research Institute, United States Atomic Energy Commission, USA, 27, (1971).

Benedict, Manson, Pigford, Thomas and Levi, Hans, *"Nuclear Chemical Engineering"*, Second Edition, McGraw-Hill, 11, (1981).

International Atomic Energy Agency, *"Manual on laboratory testing for uranium ore processing"*, Technical Reports Serie no. 313, Austria, 2, (1990).

Ritcey and Ashbrook, *"Solvent Extraction, Principles and Applications to Process Metallurgy—Part I"*, Elsevier Scientific Publishing Co., Canada, 31-32, 208-209, (1974).

Rydberg, Cox, Musikas and Choppin, *"Solvent Extraction Principles and Practice"*, Second Edition, Marcel Dekker, Inc., USA, 157, (2004).

Treybal, *"Liquid Extraction"*, Second Edition, McGraw-Hill, 359–364, 518, (1963).

La Gamma, Becquart, Chocrón, Diaz y Avato, *"Experimental Countercurrent Solvent Extraction of Uranium and Molybdenum from Acid Leach Liquors"*, *Proceedings of the 19th International Solvent Extraction Conference - ISEC 2011, Santiago – Chile, 3 al 7 de octubre de 2011*, 36, (2011).