

A cura ácida como processo alternativo para a recuperação de urânio de minérios silicatados

Moacir Cipriani, MSc *
Antônio Della Testa **

1. INTRODUÇÃO
2. ESTUDOS EM ESCALA DE BANCADA
3. ESTUDOS EM ESCALA SEMI-PILOTO
4. CONCEPÇÃO DO PROJETO INDUSTRIAL
5. BIBLIOGRAFIA

* Químico do Laboratório de Processos do Depto. de Engenharia de Processos da NUCLEBRÁS

** Engenheiro Químico do Laboratório de Processos do Depto. de Engenharia de Processos da NUCLEBRÁS

Resumo

A aplicação de processos hidrometalúrgicos para a extração de metais por dissolução ácida apresenta uma série de inconvenientes quando o metal de interesse está na estrutura de silicato ou está associado a minérios silicatados, devido à solubilização parcial ou total dos silicatos.

Diversos processos têm sido desenvolvidos para a minimização dos problemas, nos quais procurou-se diminuir a solubilização dos silicatos ou eliminá-los total ou parcialmente do licor ácido após sua solubilização.

A cura ácida é um processo alternativo, bastante atrativo em tais casos, pois minimiza substancialmente os teores de sílica solubilizada, facilitando os processos de purificação e concentração.

1. Introdução

A aplicação de processos hidrometalúrgicos para a recuperação de metais, envolvendo a decomposição ácida de minérios silicatados, pode levar à solubilização parcial ou total dos silicatos. A presença do silicato em solução, dependendo da sua concentração, causa uma série de problemas nas etapas seguintes do processamento, tais como:

- redução da capacidade e aumento no consumo de agentes flocculantes, na etapa de separação líquido/sólido;
- formação de emulsões estáveis na etapa de concentração e purificação por extração por solventes orgânicos, levando a perdas de solventes;
- envenenamento e conseqüente redução da capacidade de carga na etapa de concentração e purificação por resinas de troca iônica; e
- contaminação de produtos finais obtidos por precipitação.

Inúmeras alternativas têm sido desenvolvidas visando a obtenção de soluções com baixos

Neste trabalho, estudou-se a influência de diversas variáveis no rendimento de extração do urânio e na solubilização dos silicatos, por cura ácida, em algumas amostras de minérios que apresentavam o problema de solubilização de silicatos, quando submetidos à lixiviação ácida convencional.

As variáveis estudadas em escala de bancada foram: relação ácido/minério, tempo de reação, relação oxidante/minério, relação líquido/sólido, temperatura e tempo de retomada (dissolução das espécies solubilizadas na etapa de cura).

Os resultados dos ensaios em escala de bancada são discutidos e comparados com os de operação contínua de uma planta semi-piloto.

Apresenta-se, também, um fluxograma de processo para aplicação industrial.

teores de sílica, nem todas, porém, com viabilidade econômica (1,2,3).

Do ponto de vista químico, no caso de lixiviação ácida, a sílica fica em solução na forma de ácido silícico e deveria idealmente passar primeiro por uma polimerização, a seguir por uma agregação e, finalmente, por uma desidratação, tornando-se efetivamente insolúvel e filtrável. A desidratação pode ser conseguida das seguintes maneiras (2):

- redução da água disponível no solvente de lixiviação,
- uso de solventes fortemente ácidos, aliado a temperaturas iguais ou acima do seu ponto de ebulição,
- aplicação de altas pressões e temperaturas.

A literatura sobre hidrometalurgia de urânio tem feito inúmeras referências aos problemas que a sílica solubilizada acarreta, principalmente na etapa de concentração e purificação, as quais são discutidas por alguns autores, em algumas revisões (4,5,6) e artigos (7,8,9), enquanto outros não levam o fenômeno em consideração, mesmo quando é

processado minério silicatado (10). As aplicações de cura ácida na hidrometalurgia do urânio (11,12,13) não discutem os fenômenos que ocorrem com os silicatos.

Na cura ácida, a sílica é desidratada pela combinação de solventes fortemente ácidos, com pequena disponibilidade de água e temperaturas relativamente elevadas, na etapa de solubilização das outras espécies, evitando-se, assim, a passagem da sílica para o solvente.

Em nossos estudos, notou-se que, na extração de urânio por lixiviação ácida convencional de minérios silicatados, obtinha-se lixívia com teores de sílica em níveis tais que os problemas na etapa de concentração e purificação por solventes orgânicos poderiam ocorrer (14). Como alternativa para contornar o problema, estudou-se a cura ácida.

No trabalho, apresentamos os efeitos dos principais parâmetros de cura ácida sobre o comportamento do urânio e da sílica, extraídos dos ensaios desenvolvidos para o estabelecimento das condições básicas do processo (15). Apresentamos, também, os resultados da operação contínua de uma planta semi-piloto (16,17) e um fluxograma do processo para uso industrial.

2. Estudos em escala de bancada

Nos estudos para desenvolvimento do processo em escala de bancada, determinou-se as influências das variáveis consideradas essenciais ao processo de cura ácida, no rendimento de extração do urânio e na solubilidade dos silicatos.

Estas variáveis foram: relação ácido/minério (RAM), tempo de cura, utilização de agente oxidante, relação líquido/sólido (RL/S), granulometria da amostra de minério, temperatura de cura e tempo de retomada (dissolução das espécies solubilizadas na etapa de cura).

Os parâmetros para o estudo de cura ácida para cada variável foram os seguintes:

| | | |
|--------------------------|---------------------|--------------------|
| Relação ácido minério | (kg/t) | 30 |
| Tempo de cura | (h) | 3 |
| Agente oxidante | | NaClO ₃ |
| Relação oxidante/minério | (kg/t) | 0,5 |
| Relação líquido/sólido | (m ³ /t) | 0,12 |
| Granulometria do minério | (mm) | <0,84 |
| Temperatura de cura | (°C) | 90 |
| Tempo de retomada | (min) | 15 |
| Líquido de retomada | | H ₂ O |
| Temperatura de retomada | (°C) | ~25 |
| Sólidos na retomada | (%) | 50 |

Nas figuras 01 a 13 apresentamos os resultados dos ensaios para a verificação da influência das condições de cura na solubilidade do urânio e dos silicatos para cinco amostras diferentes.

Nas figuras 01 a 05 também estão apresentados, para comparação, os resultados de extração do urânio e a massa de sílica solubilizada em função da RAM, sem oxidante,

por lixiviação agitada, feita nas seguintes condições:

| | | |
|--------------------------|------|-------|
| Tempo de lixiviação | (h) | 3 |
| Granulometria do minério | (mm) | <0,84 |
| Temperatura | (°C) | 60 |
| Sólidos na lixiviação | (%) | 65 |

FIGURA 1 - Amostra A - Influência da RAM na extração do urânio e na solubilização da sílica, sem oxidante.

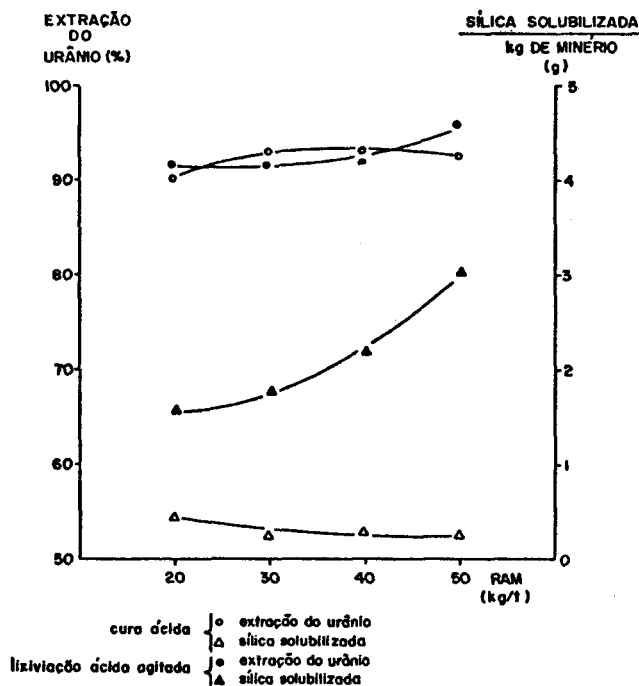


FIGURA 2 - Amostra B - Influência da RAM na extração do urânio e na solubilização da sílica, sem oxidante.

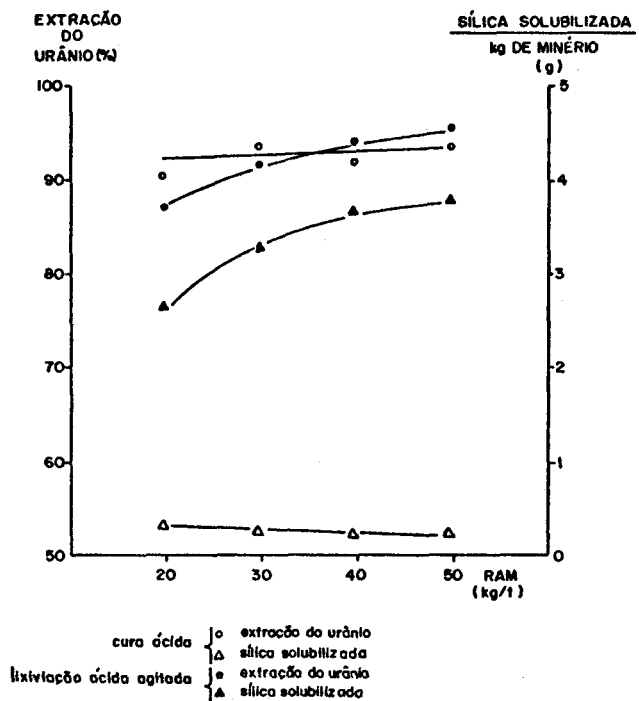


FIGURA 3 - Amostra C - Influência da RAM na extração do urânio e na solubilização da sílica, sem oxidante.

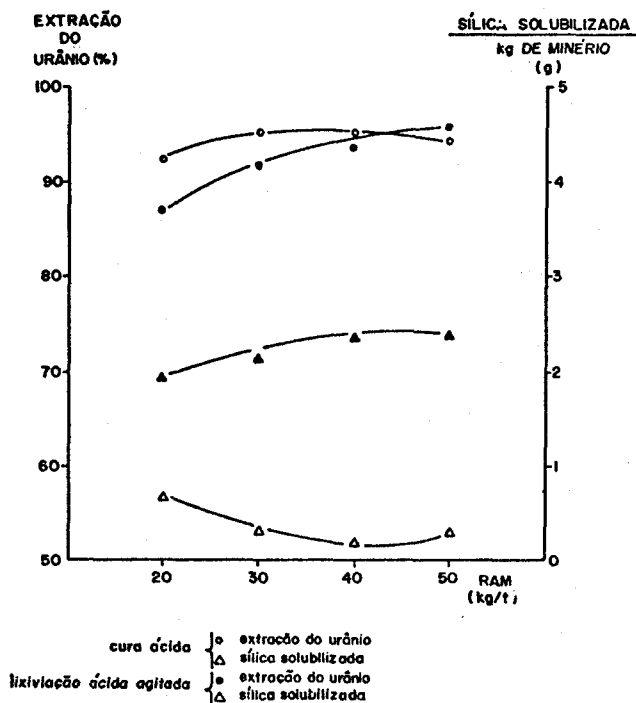


FIGURA 5 - Amostra E - Influência da RAM na extração do urânio e na solubilização da sílica, sem oxidante.

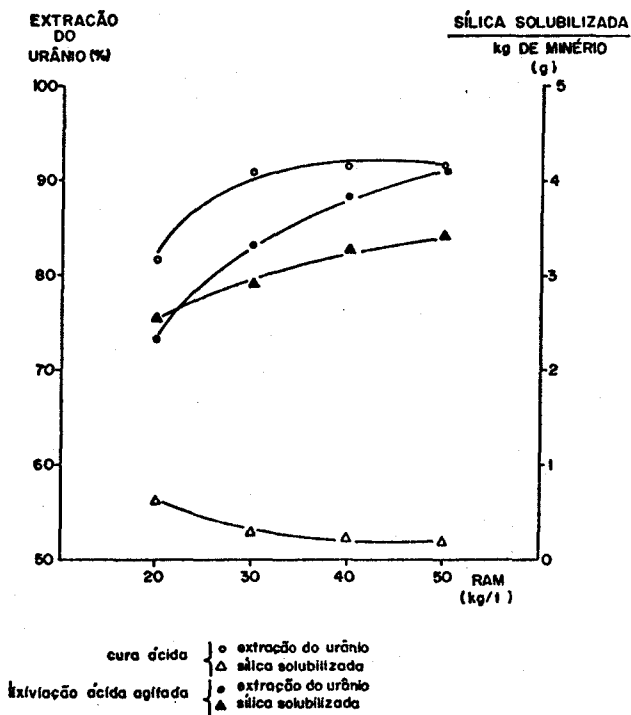


FIGURA 4 - Amostra D - Influência da RAM na extração do urânio e na solubilização da sílica, sem oxidante.

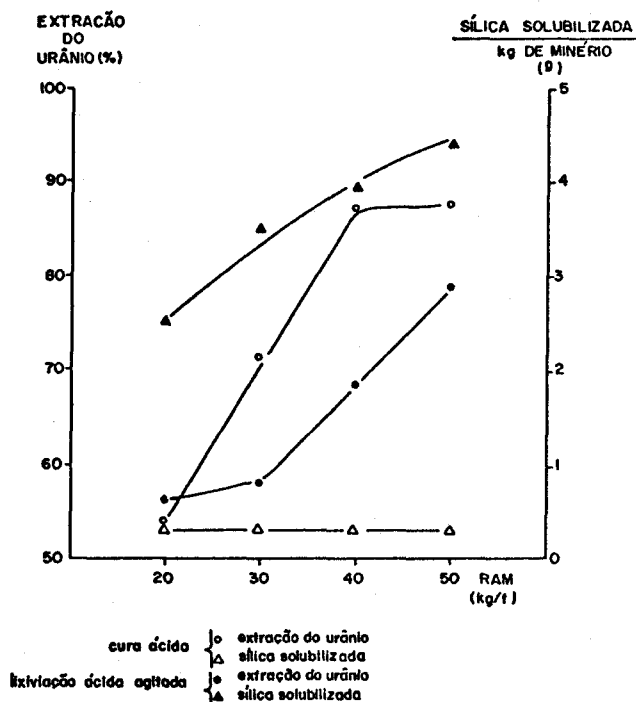
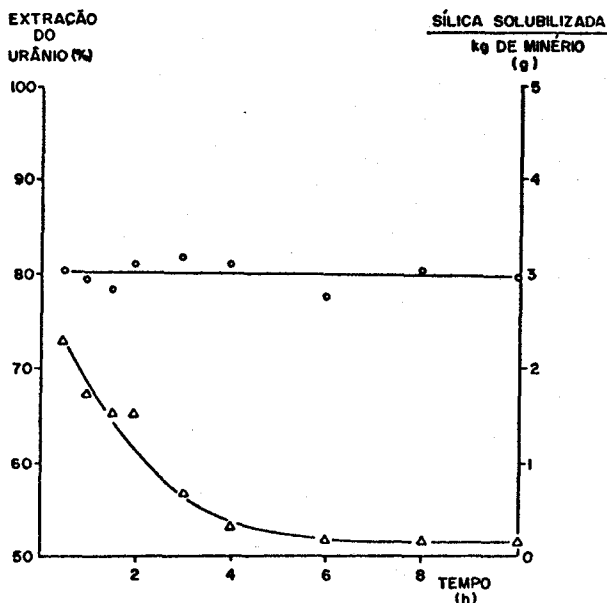


FIGURA 6 - Amostra E - Influência do tempo de cura na extração do urânio (o) e na solubilização da sílica (Δ), sem oxidante.



As conclusões destes estudos são as seguintes:

- A cura ácida mostra-se como um processo eficaz para a extração do urânio nas condições estudadas, aconselhando-se, para as amostras D e E, o uso de agentes oxidantes para que se mantenham os mesmos

rendimentos daqueles obtidos para as amostras A, B e C.

- Os níveis estudados, com exceção da RAM e da presença de oxidante, não apresentaram influências significativas sobre o rendimento de extração do urânio.
- A dissolução do urânio solubilizado na etapa de cura é muito rápida e com um minuto de agitação o urânio solúvel é recuperado.

FIGURA 7 - Amostra D - Influência da RAM na extração do urânio (o) e na solubilidade da sílica (Δ), na presença de NaClO_3 .

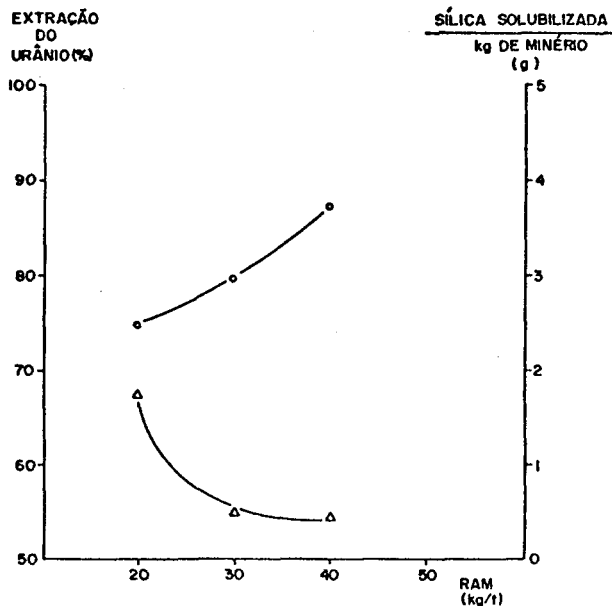


FIGURA 9 - Amostra E - Influência da relação líquido/sólido na extração do urânio (o) e na solubilidade da sílica (Δ), na presença de NaClO_3 .

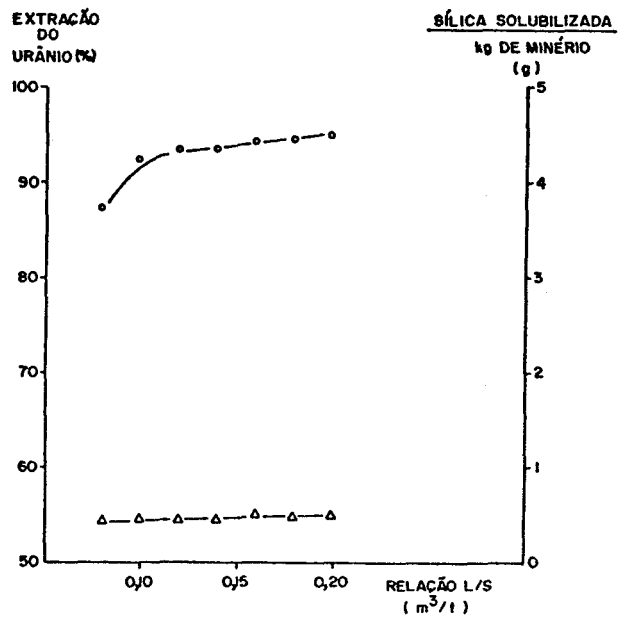


FIGURA 8 - Amostra E - Influência na extração do urânio (o) e na solubilidade da sílica (Δ), na presença de NaClO_3 .

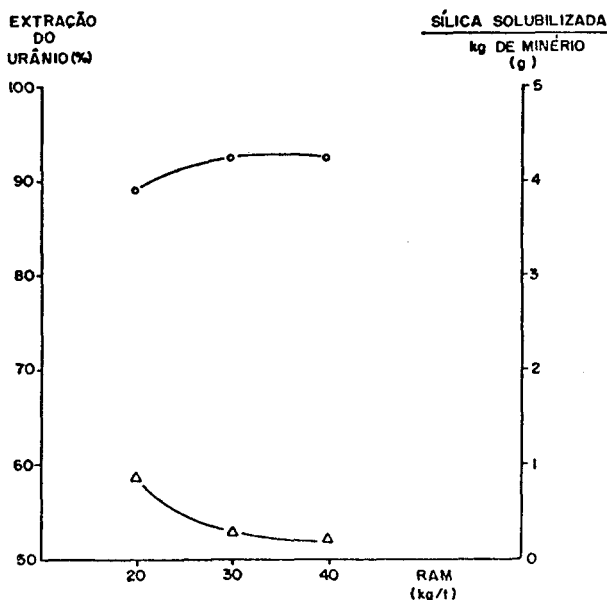
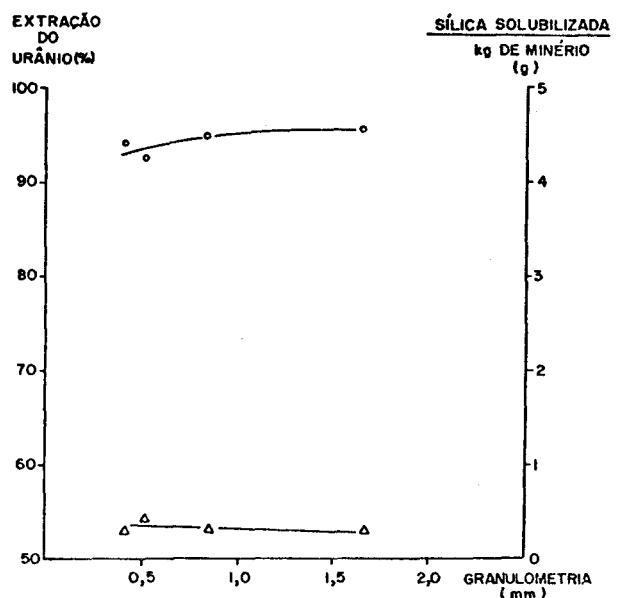


FIGURA 10 - Amostra E - Influência da granulometria na extração do urânio (o) e na solubilidade da sílica (Δ), na presença de NaClO_3 .



- Um aumento da RAM, mantendo-se a RL/S constante, implica uma maior concentração do ácido no solvente, além de diminuir a disponibilidade de água, diminuindo, conseqüentemente, a solubilização dos silicatos pela desidratação da sílica.
- O aumento da temperatura favorece a desidratação da sílica, pois a evaporação parcial da água do sistema aumenta a concentração do ácido no solvente, colaborando para isto.
- A utilização do NaClO_3 , como agente oxidante, aumentou a solubilidade dos silicatos.
- A determinação do intervalo de tempo, necessário para a desidratação da sílica, é fundamental no controle da quantidade de sílica solubilizada. Na amostra estudada, o tempo de cura não deve ser inferior a 3 horas.
- Nas condições estudadas, a RL/S e a granulometria da amostra não influenciaram na solubilidade dos silicatos.
- A sílica desidratada não é solubilizada significativamente na etapa de retomada, até mesmo sob agitação prolongada.

FIGURA 11 - Amostra D - Influência da temperatura de cura na extração de urânio (o) e na solubilidade da sílica (Δ), na presença de NaClO_3 .

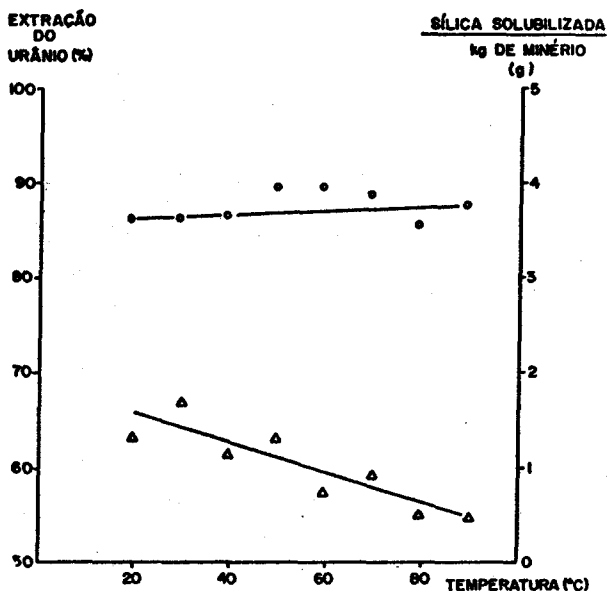
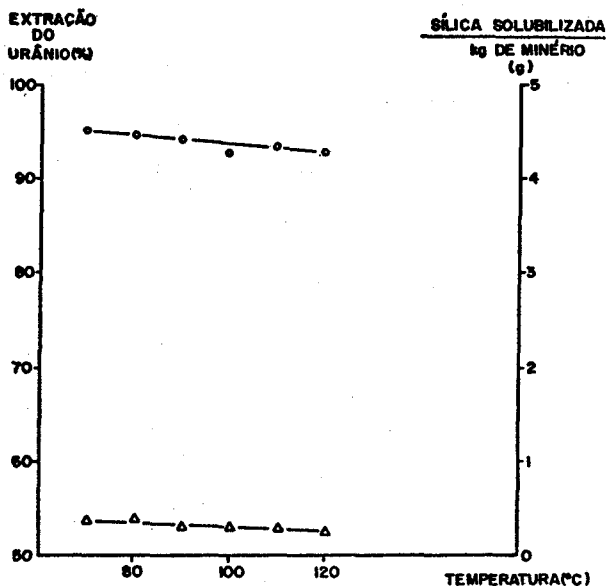
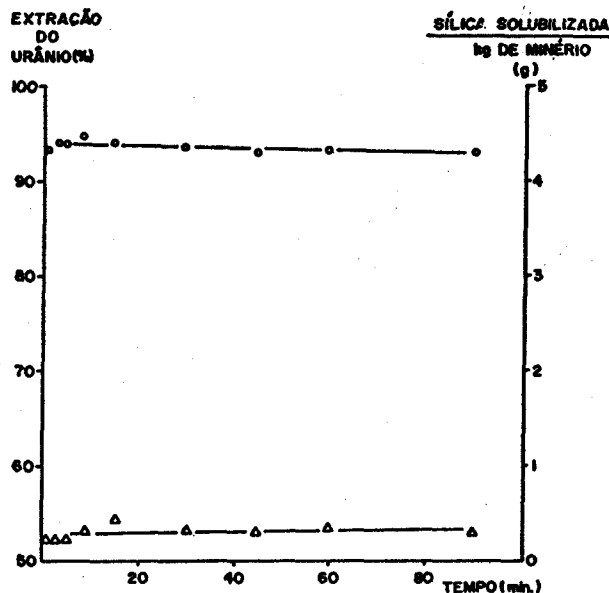


FIGURA 12 - Amostra E - Influência da temperatura de cura na extração do urânio (o) e na solubilidade da sílica (Δ), na presença de NaClO_3 .



- Definindo-se a relação ácido/minério e a relação oxidante/minério a serem usadas no processo, pode-se controlar a quantidade de sílica em solução, pela combinação adequada dos outros parâmetros, sem prejuízo do rendimento de extração do urânio.

FIGURA 13 - Amostra E - Influência do tempo de retomada na extração do urânio (o) e na solubilidade da sílica (Δ), na presença de NaClO_3 .



3. Estudos em escala semi-piloto

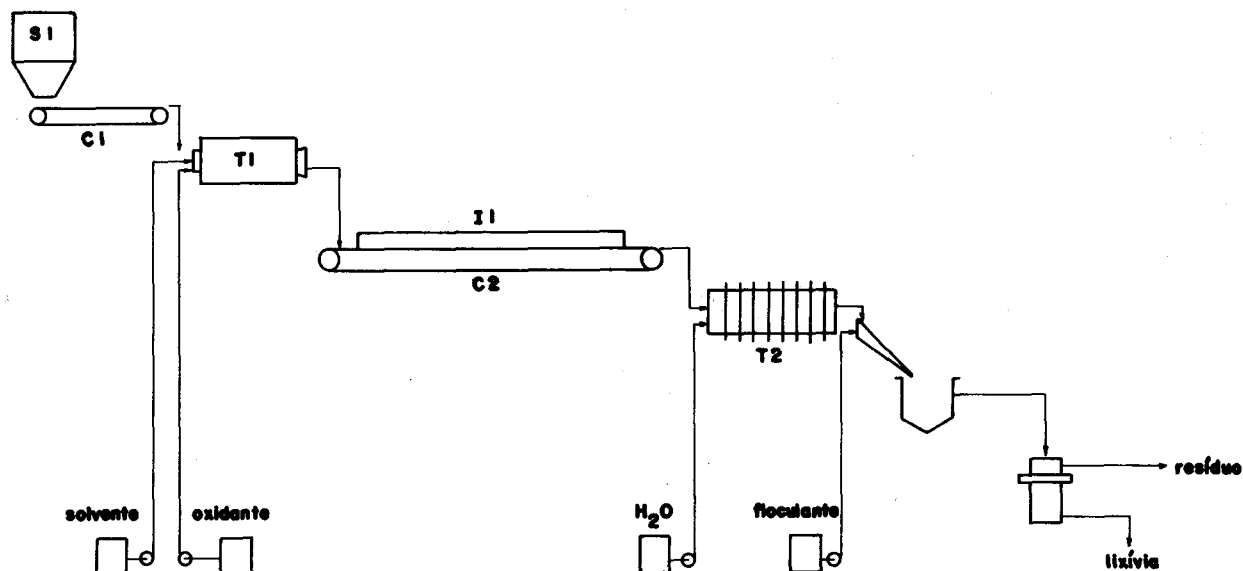
Os estudos, em escala contínua semi-piloto, tiveram como objetivos a confirmação dos resultados de laboratório, o treinamento de pessoal na operação e controle e a verificação do desempenho de uma planta contínua de cura ácida.

A planta montada no Laboratório de Processos da NUCLEBRÁS, apresentada no fluxograma I, era constituída das seguintes unidades:

- Unidade de alimentação com um silo de estocagem de minério moído e seco (S1), provido de aquecimento elétrico externo e dosador de correia (C1) que permite uma variação de vazão de até 100kg/h.
- Unidade de maceração e cura, com um misturador cilíndrico (T1) com rotação variável, onde é feita a contactação do minério com o solvente. O produto da maceração vai para a correia transportadora (C2), provida de um sistema de aquecimento elétrico e isolamento térmico (I1), onde se realiza a cura. O sistema permite a regulagem de temperatura na faixa de ambiente até 100°C e a variação do tempo de cura de 1 a 4 horas.
- Unidade de retomada, com um misturador cilíndrico (T2), dividido em seções separadas por anéis de diferentes diâmetros internos, o que permite, pela variação do número de seções e de anéis, alterar o tempo de retomada.

Após a retomada, a polpa é preparada para filtração pela adição de floculante.

Fluxograma I - Planta semi-piloto de cura ácida contínua



A filtração foi realizada em filtro descontínuo a vácuo.

As condições e os resultados dos ensaios contínuos estão nas tabelas I e II,

TABELA I - Condições e resultados das diferentes etapas do teste contínuo de cura ácida realizado em escala semi-piloto usando-se a amostra F.

| CONDIÇÕES E RESULTADOS | | ETAPA 1 | ETAPA 2 | ETAPA 3 |
|-----------------------------------|---------------------|---------|---------|---------|
| Granulometria | (mm) | <0,84 | <0,84 | <0,84 |
| Vazão de minério | (kg/h) | 20,7 | 20,7 | 19,8 |
| Relação ácido/minério | (kg/t) | 33,2 | 33,5 | 34,8 |
| Relação líquido/sólido | (m ³ /t) | 0,143 | 0,144 | 0,167 |
| Temperatura de cura | (°C) | 68,9 | 68,7 | 69,7 |
| Tempo de cura | (h) | 3 | 3 | 3 |
| Sólidos na retomada | (%) | 52 | 46,6 | 45,2 |
| Tempo de retomada | (min) | -5 | -5 | -5 |
| Solubilidade do urânio | (%) | 92 | 92 | 93 |
| Silica solubilizada/kg de minério | (g) | 0,131 | 0,102 | 0,101 |

respectivamente, para as amostras F e G.

O funcionamento da planta piloto e os resultados obtidos atingiram os objetivos determinados.

TABELA II - Condições e resultados das diferentes etapas do teste contínuo de cura ácida, realizados em escala semi-piloto usando-se a amostra G.

| CONDIÇÕES E RESULTADOS | | ETAPA 1 | ETAPA 2 | ETAPA 3 | ETAPA 4 |
|-----------------------------------|---------------------|---------|---------|---------|---------|
| Granulometria | (mm) | <0,84 | <0,84 | <0,84 | <0,84 |
| Vazão de minério | (kg/h) | 19,7 | 20,1 | 19,5 | 21,0 |
| Relação ácido/minério | (kg/t) | 32,7 | 34,5 | 25,6 | 23,8 |
| Relação líquido/sólido | (m ³ /t) | 0,144 | 0,147 | 0,111 | 0,108 |
| Relação oxidante/minério | (kg/t) | 0 | 0 | 0 | 0,56 |
| Temperatura de cura | (°C) | -25 | 39,3 | 40,3 | 40,9 |
| Tempo de cura | (h) | 3 | 3 | 3 | 3 |
| Sólidos na retomada | (%) | 50 | 51 | 49 | 51,2 |
| Tempo de retomada | (min) | <1 | <1 | <1 | <1 |
| Solubilidade do urânio | (%) | 88,2 | 90,3 | 88,8 | 89,7 |
| Silica solubilizada/kg de minério | (g) | 0,233 | 0,278 | 0,219 | 0,186 |

4. Concepção do projeto industrial

Industrialmente, a concepção de um projeto de cura ácida é bem diferente da lixiviação ácida agitada.

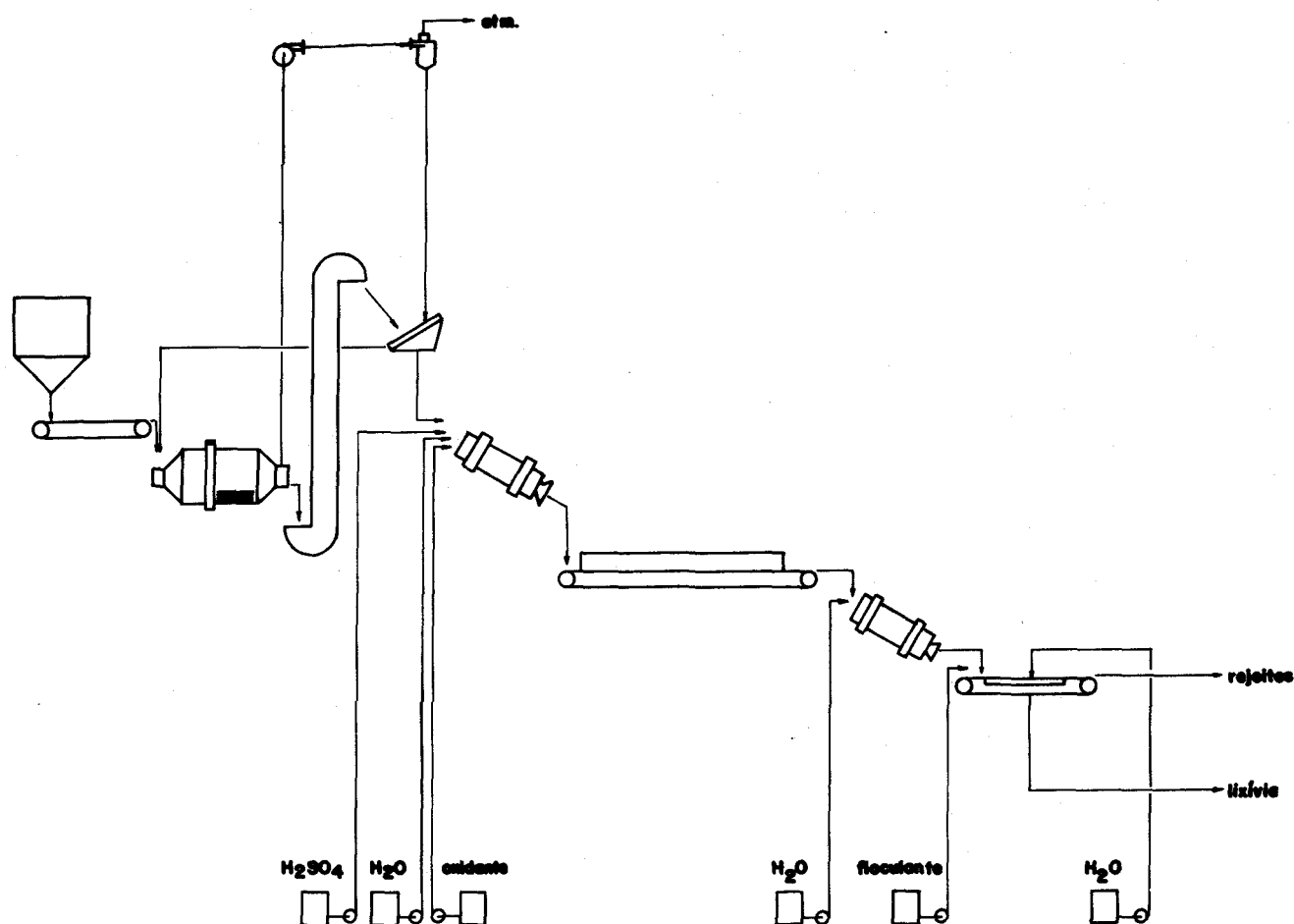
A moagem deve ser a seco e com injeção de ar aquecido.

As etapas de transporte do minério, ataque químico e retomada são feitas em elevadores

de caneca, correia transportadora e misturadores cilíndricos, não se utilizando bombas de polpa, reatores e agitadores, que são equipamentos comuns na lixiviação ácida agitada.

A partir da filtração, o sistema deverá seguir para a unidade convencional de purificação e concentração por extração por solventes orgânicos.

No fluxograma II, apresentamos basicamente um fluxograma do processo para a aplicação industrial.



5. Bibliografia

- (1) TERRY, B. The acid decomposition of silicate minerals - Part I. Reactivities and modes of dissolution of silicates. Hydrometallurgy, 10: 135-150, 1983.
- (2) TERRY, B. The acid decomposition of silicate minerals - Part II. Hydrometallurgical applications. Hydrometallurgy, 10: 151-171, 1983.
- (3) MATHEW, I. G. & ELMER, D. The hydrometallurgical treatment of zinc silicate ores. Metall. Trans. B, 8: 79-83, 1977.
- (4) MERRIT, R. C. The extractive metallurgy of uranium. Golden, Colorado School of Mines, Research Institute, 1971. 576p.
- (5) RITCEY, G. M. Crud in solvent extraction processing. A review of causes and treatment. Hydrometallurgy, 5: 97-107, 1980.
- (6) McDONALD, J. P., MATTISON, P. L. & MACKENZIE, J. M. W. Problems in the hydrometallurgical extraction of uranium in the USA and South Africa. J. South Africa Inst. Min. Metall., 81: 303-8, 1981.
- (7) ZANGANIARIS, E. J. Effect of physical and chemical structure of ion exchange resins on silica fouling in acid leach liquors in uranium metallurgy. In: PROC. SOC. CHEM. IND. SYMP., Manchester, 1981. Hydrometallurgy, paper E-4.
- (8) WHITE, D. Silica fouling and its effects in fixed bed ion exchange. In: PROC. SOC. CHEM. IND. SYMP., Manchester, 1981. Hydrometallurgy, paper E-5.
- (9) NORTH, A. A. & WELLS, R. A. Solvent extraction of uranium from slurries by means of a rotary film contactor. Trans. I.M.M., 74: 463-488, 1964-5.
- (10) RETH, D. W. Mechanism of uranium retention in intractable uranium ores from Northwestern, New Mexico. J. Met., 31: 45-50, 1979.

- (11) LENNEMANN, W. L. If you're planning uranium extraction, take a look at today's flowsheets. Eng. Mining J., 157: 122-3, 1965.
- (12) RENAUD, J. Mise en service d'une usine de concentration de minerai d'uranium en République du Niger. Energie Nucléaire, 13: 1-4, 1971.
- (13) GABILLAT, L., et alii. Du laboratoire à la marche industrielle: L'usine chimique de la Somair au Niger. Industrie Minérale - Minéralurgie: 98-124, Oct. 1974.
- (14) CIPRIANI, M. Lixiviação ácida agitada em meio sulfúrico, de minérios das anomalias 03, 06, 07 e 13 de Lagoa Real, BA. Poços de Caldas, NUCLEBRÁS, 1983. 168 p. (Nota técnica LABPR.EM nº 007/83).
- (15) CIPRIANI, M. Cura ácida em meio sulfúrico de minérios das anomalias 03, 06, 07 e 13 de Lagoa Real, BA. Poços de Caldas, NUCLEBRÁS, 1983. 74 p. (Nota técnica LABPR.EM 008/83).
- (16) DELLA TESTA, A & CIPRIANI, M. Ensaio piloto de cura ácida com amostras de minerais de Lagoa Real (anomalia 06). Poços de Caldas, NUCLEBRÁS, 1983. 43 p. (Nota técnica LABPR. EM nº 015/83).
- (17) CIPRIANI, M. & DELLA TESTA, A. Corrida semi-piloto de cura ácida nº 01. Anomalia 03 - Projeto Lagoa Real. Poços de Caldas, NUCLEBRÁS, em redação. (Nota técnica LABPR. EM).