

# TRATAMIENTO DE MINERALES DE NIOBIO Y TANTALIO CON ALTO CONTENIDO DE URANIO

Ing. Nélica Vilaseca Berrios\*

Dr. Ing. Gerardo Zamora E. \*\*

Ing. Antonio Cárdenas\*\*\*

\* SPECTROLAB

\*\* Carrera de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales

\*\*\* Carrera de Ingeniería de Procesos Químicos

Universidad Técnica de Oruro

## Resumen

Los concentrados procedentes de la zona del precámbrico cruceño se caracterizan por sus elevados contenidos de uranio y thorio, lo que dificulta su explotación y comercialización por sobrepasar los límites permisibles de radiación.

En esta investigación se han realizado una serie de pruebas de lixiviación oxidante a objeto de "limpiar" el uranio de minerales de tantalio y niobio, y facilitar su comercialización y transporte.

Se han estudiado alternativas de oxidación con diferentes agentes oxidantes; sin embargo, de los resultados obtenidos se demuestra que la oxidación con  $Fe^{+3}$  - bacterial es la más efectiva, alcanzándose eliminar los elementos radiactivos hasta en un 86% del mineral estudiado.

## 1. Introducción

Emergente del alza del precio del tantalio en el mercado internacional, se ha generado un inusitado interés tanto en la explotación como en la comercialización de minerales y concentrados de este metal procedentes de la zona del precámbrico boliviano, ubicado en el departamento de Santa Cruz.

El contenido mínimo de tantalio en los minerales o concentrados que permite su exitosa comercialización es de 40%. Por lo general, el mineral de tantalita o el concentrado enriquecido en tantalio, arrastra consigo la presencia de las impurezas radioactivas de uranio y thorio, las que superan el límite permisible de radioactividad de 12 Imp/s.

El alto costo del transporte, debido a la característica especial de empaque y manipuleo que requiere este tipo de material, hace necesario la implementación de una etapa de eliminación de uranio y thorio de estos materiales, previo a su exportación.

Actualmente la calidad de exportación de los óxidos de  $Ta_2O_5$  estipulan los niveles mostrados en la tabla 1.

El alto grado de diseminación de los minerales de uranio y thorio en el mineral y/o concentrado, descarta la aplicación de procesos de concentración gravimétrica, por lo que la eliminación de los mismos por procesos hidrometalúrgicos, se constituye en la alternativa más adecuada.

## 2. Lixiviación ácida de óxidos de uranio

El ácido sulfúrico es el reactivo más comúnmente usado en la práctica industrial para la lixiviación de óxidos de uranio.

TABLA 1 Niveles de calidad para la exportación

ELEMENTOS	NIVEL 1	NIVEL 2
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Min 30%	Mayor a 35%
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Min 55%	Mayor a 65%
Ti <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Max 15%	Menor a 10%
SnO <sub>2</sub>	Max 7%	Menor a 5%
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> + ThO <sub>2</sub>	Max 0.8%	Menor a 0.50%
SiO <sub>2</sub>	Max 15%	Menor a 15%
Fe	0.00%	0.00%
As	0.015	Menor a 0.010%
Sb	Max 0.015%	Menor a 0.010%
S	0.00%	0.00%
C	0.00%	0.00%
H <sub>2</sub> O (Humedad)	Max 3%	Menor a 3%
Radiactividad	Max 70 Beequerels	Menor a 70 Beequerels
Granulometría	Max (1/4'') <sup>3</sup>	Menor a (1/4'') <sup>3</sup>

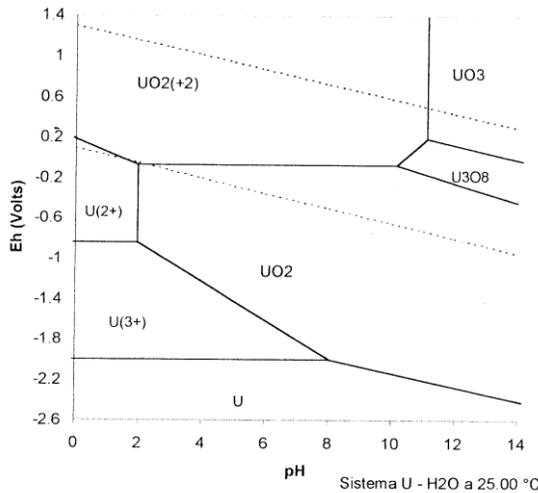
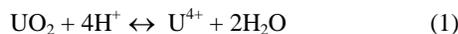


Figura 1. Diagrama Eh-pH del sistema U-H<sub>2</sub>O

El fundamento teórico de la lixiviación puede ser mejor entendido mediante el diagrama Eh-pH del sistema uranio-H<sub>2</sub>O presentado en la figura 1, que establece que es termodinámicamente posible la disolución de uraninita (UO<sub>2</sub>) por cualquiera de los siguientes tipos de reacción:

Disolución química



Disolución oxidante

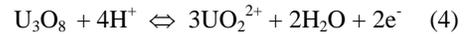


Disolución reductora



Este diagrama indica que el UO<sub>2</sub> puede ser disuelto en medio ácido en presencia de un oxidante, mientras que el UO<sub>3</sub> es soluble en medio ácido; y si el uranio no se encuentra oxidado, se requiere un alto potencial de oxidación para el acomplejamiento a ion uranilo.

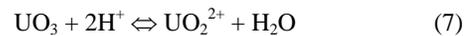
En el caso de la pechblenda (U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>), la siguiente ecuación muestra que sólo es posible su disolución oxidante según la reacción anódica de disolución:



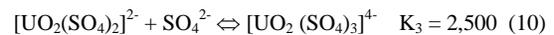
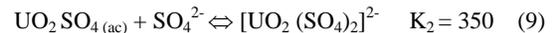
El mecanismo de oxidación de los óxidos de uranio a su estado de oxidación de VI, puede estar representado por las siguientes reacciones:



La disolución en medio ácido del óxido formado está representada por:



El catión uranilo, UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> en presencia del ion sulfato, forma sulfato de uranilo y sus complejos, según las reacciones siguientes:



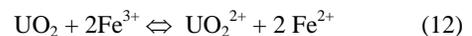
Por tanto, a mayores concentraciones de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> en la solución, la especie estable es la del sulfato de uranilo [UO<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>4-</sup>

Generalmente, para la disolución de óxidos de uranio son utilizados MnO<sub>2</sub> y FeCl<sub>3</sub> como agentes de oxidación. El ion férrico es la especie en solución que es responsable directo para la reacción de oxidación, que se forma de acuerdo a la reacción siguiente:



La presencia de Fe<sup>2+</sup> obedece a la disolución de minerales oxidados de hierro.

El ion Fe<sup>3+</sup> generado, permite la disolución de los óxidos de uranio en su estado de oxidación de VI, según la reacción global siguiente:



El ion ferroso formado, es reoxidado por el oxidante O<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, o FeCl<sub>3</sub> a hierro férrico para la oxidación posterior.



### 3. Aguas ácidas como agentes de biooxidación

Las aguas ácidas de mina, formadas como un proceso natural de oxidación de minerales sulfurados y catalizado por microorganismos del género thiobacillus, ocurren de acuerdo a la siguiente reacción general:



Estas aguas, denominadas en nuestro medio como "aguas de copajira", constituyen hoy en día una de las principales fuentes de contaminación del medio ambiente en varias regiones mineras de nuestro país, debido a la presencia de una serie de metales pesados disueltos y a su carácter fuertemente ácido.

La biooxidación, considerada como un proceso de oxidación bioquímica que es catalizada por microorganismos, se constituye en una alternativa interesante para la eliminación de U y Th de minerales con contenidos de Nb y Ta.

Ciertas especies del género thiobacillus aceleran el proceso de oxidación del ion ferroso a férrico para captar energía requerida para la síntesis y el mantenimiento de la célula. Por otra parte, de acuerdo a la reacción 12, la disolución de minerales oxidados de uranio, se ve también favorecida.

#### 3.1 Factores que influyen sobre la actividad bacteriana

La actividad metabólica de los microorganismos, incluidos en la disolución de óxidos de uranio presentes en minerales de Nb y Ta, es afectada considerablemente por factores físicos y químicos, entre los que podemos mencionar:

**Temperatura.** La temperatura óptima para las bacterias thiobacillus ferrooxidans, por ser mesofílicas, está en el rango de 25 a 40 °C. Para la oxidación del ion ferroso se trabaja normalmente con temperaturas entre 28 a 40 °C.

**pH.** La oxidación biológica del ion ferroso incluye movimientos de hidrógeno así como de electrones; por lo tanto, el pH tiene un efecto definido sobre el metabolismo de las bacterias.

La influencia del pH sobre la actividad del thiobacillus ferrooxidans ha sido ampliamente investigada y se comprobó que la bacteria es más activa en el rango de pH de 1 a 3; inhibiéndose su reproducción a pH menor a 1 y mayor a 3.

**Nutrientes.** El thiobacillus ferrooxidans sintetiza sus materiales celulares a partir de fuentes inorgánicas que son: dióxido de carbono (como fuente de carbón para el crecimiento de la célula), sulfato de amonio, sulfato ácido de potasio (como fuente de nitrógeno y fosfato); cloruro de potasio, sulfato de

magnesio y nitrato de calcio (como factores de crecimiento).

La investigación del efecto de la concentración de nutrientes sobre la actividad bacteriana, mostró que la importancia de la presencia de componentes esenciales para el crecimiento bacteriano. Por ejemplo, la concentración de sulfato de amonio controla el rendimiento y el fosfato ácido de potasio controla la velocidad de crecimiento.

**CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>.** La actividad de la bacteria thiobacillus ferrooxidans depende directamente del CO<sub>2</sub> como fuente de carbón necesario para su crecimiento y de oxígeno para efectuar sus ciclos de oxidación. Al incrementar el contenido de CO<sub>2</sub> del aire, se estimuló el crecimiento del thiobacillus ferrooxidans.

Con respecto al oxígeno, no existen muchos datos disponibles sobre el valor óptimo de la concentración de O<sub>2</sub>; sin embargo, es recomendable una aireación intensiva.

## 4. Procedimiento experimental

### 4.1 Materiales

La muestra empleada para realizar las pruebas experimentales, procede del precámbrico cruceño. Está compuesta por Ixiolita (**Ta,Fe,Sn,Nb,Mn**)O<sub>2</sub>, cuarzo y en menor proporción por hematita Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y pirocloruro (**Na,Ca,U**)<sub>2</sub>(**Nb,Ta**)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

La radioactividad de la muestra fue medida con un contador Geiger GKAETZ X5 y tiene un valor de 32.8 I/s.

El peso específico real de la muestra es de 6.04 g/cm<sup>3</sup>. Fue determinado por el método del picnómetro con una fracción representativa de la muestra molida en seco a 100% -80 micrómetros.

Los análisis químicos de la muestra se realizaron tanto en Spectrolab como en los laboratorios del Instituto de Mineralogía y Geoquímica de la Universidad de Freiberg-Alemania, y muestran la siguiente composición:

TABLA 2. Análisis químico de la muestra

ELEMENTO	%	ELEMENTO	%
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	29.53	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	1.085
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	27.85	ThO <sub>2</sub>	0.013
Fe	3.69	Sn	0.37

En la tabla 3, se muestran las características químicas y fisicoquímicas del agua de mina de San José, a partir de las cuales se obtuvieron los cultivos respectivos para las pruebas de biooxidación.

Tabla 3. Caracterización del agua de mina.

PARÁMETRO	NORMA	LÍMITE DE DETECCIÓN	AGUA ÁCIDA DE MINA
Temperatura		+/- 0.1 °C	8.0 °C
Conductividad	ASTM D – 1125	2 umohs/cm	126200.0 umohs/cm
PH	ASTM D – 1293	+/- 0.01	1.25
Sólidos Disueltos		0.5 ppm	85444.0 ppm
Sólidos Suspendidos	DIN 38409 T2	0.1 ppm	124.0 ppm
Sólidos Totales	DIN 38409 H1	0.5 ppm	85568.0 ppm
Fe		0.03	4800.00
As	DIN 38405 T18	0.002	62.50
Pb	ASTM D 3559-95	0.005	27.00
Cr	ASTM D 1687-92	0.005	0.70
Cd	ASTM D 3557-95	0.003	2.68
K	ASTM-D-4191	0.20	304.00
Ca	ASTM D-511	1.00	185.00
Na	ASTM D-4191	0.20	23900.00
Mg	ASTMD-511	0.30	256.00
Cu	ASTM D 1688-95	0.05	28.50
Co	ASTM D 3558-94	0.005	0.68
Ni	ASTM D 1886-94	0.005	0.83
Zn	ASTM D 1691-95	0.05	94.90
Ag	ASTM D 3866-92	0.001	0.45
Sb	ASTM D 3697	0.008	8.55
Mn	ASTM D 1885-93	0.5	7.52
Cloruros	ASTM D-512	10	33985.0
Sulfato	Gravimétrico	100	12572.0
Fosfato	DIN 38405 T11	0.01	6.97
Boro	DIN 38405 T17	0.01	10.09

## 4.2 Flujograma experimental

Se ha estudiado el efecto de las siguientes variables sobre la lixiviación ácida del uranio:

- Concentración de  $H_2SO_4$
- Granulometría
- Temperatura

utilizando los agentes oxidantes,  $MnO_2$ ,  $FeCl_3$ , y oxidación bacterial.

Después de pruebas preliminares se han obtenido los tiempos del proceso de lixiviación diferenciado para cada agente oxidante, como sigue:

- $MnO_2$ : tiempo de proceso 24 horas
- $FeCl_3$ : tiempo de proceso 4 horas
- Bacterial: tiempo de proceso 2 horas

El proceso experimental seguido en la investigación en laboratorio se desarrolló de acuerdo al siguiente esquema:

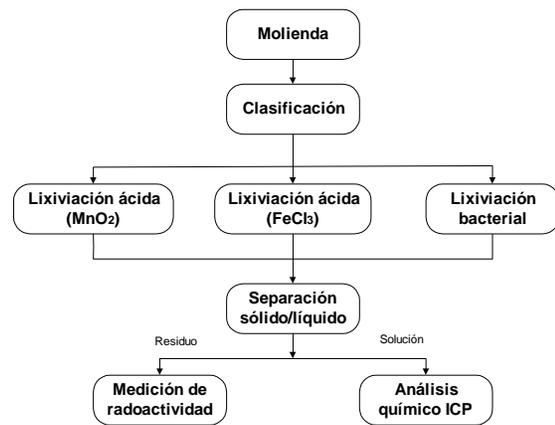


Figura 2. Flujograma del proceso experimental

Para la realización de las pruebas experimentales se utilizó un equipo experimental a escala laboratorio de acuerdo al siguiente esquema:

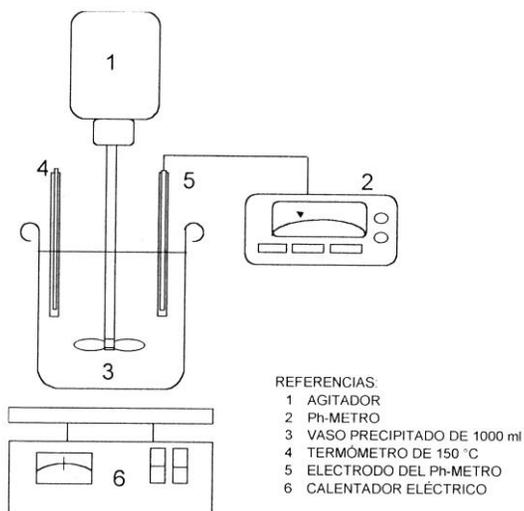


Figura 3. Esquema del equipo experimental.

## 5. Resultados

### 5.1 Efecto de la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

La dependencia del grado de extracción de uranio en función de la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se muestra en la figura 4. Para los tres agentes oxidantes, se observa un relativo e insignificante incremento del grado de extracción cuando aumenta la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en el rango de 100 a 500 gr/l. Esta tendencia es algo mayor para el agente oxidante FeCl<sub>3</sub>.

Por otra parte se observa que el efecto de la extracción de uranio del mineral es mayor, si se utiliza como agente oxidante de Fe<sup>3+</sup> como resultado de la oxidación bacterial.

Haciendo un análisis por separado se puede observar que para el caso del agente oxidante MnO<sub>2</sub> adicionado en una concentración estequiométrica genera, de acuerdo a la reacción (11), iones Fe<sup>3+</sup> a partir de la oxidación de iones de Fe<sup>2+</sup> resultado de la lixiviación de mineral de hierro presente en el mineral de tantalita.

Esta dependencia de generación del ion Fe<sup>3+</sup> es insuficiente para lograr un alto grado de oxidación del UO<sub>2</sub> para su correspondiente lixiviación con el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
 Figura 4. Influencia de la variación de la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en la extracción de uranio.

Por otra parte, si bien en el diagrama Eh-pH del sistema Mn – H<sub>2</sub>O la línea que separa las fases Mn<sup>++</sup> y MnO<sub>2</sub> tiene una orientación de tal forma que cuando aumenta la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, el potencial electroquímico de la reacción entre estas dos fases se hace más positivo, y la reducción del MnO<sub>2</sub> a Mn<sup>2+</sup> es

más favorecida y por tanto prevalece aún más la formación de Fe<sup>3+</sup>; La cinética de esta reacción es lenta y depende de la presencia de Fe<sup>+2</sup> en la solución

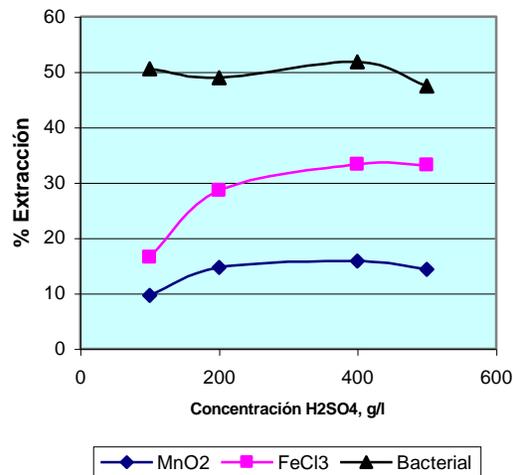


Figura 4. Influencia de la variación de la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en la extracción de uranio.

Para el caso del agente oxidante FeCl<sub>3</sub>, los resultados muestran que una cantidad estequiométrica doble de este agente oxidante lleva a una oxidación de UO<sub>2</sub> a UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>. El incremento de la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, favorece la estabilidad del complejo (UO<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)<sup>4-</sup> de acuerdo a las reacciones (8) a (10), por lo que para este caso parecen ser necesarias concentraciones aún mayores de FeCl<sub>3</sub>.

Finalmente, para el caso de la aplicación de Fe<sup>+3</sup>-bacterial en la disolución de UO<sub>2</sub>, se establece que concentraciones mayores a 100 g/l de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> no favorecen a obtener una mayor disolución. Por el contrario, elevadas concentraciones generan ambientes tan fuertemente ácidos que inhiben la actividad bacterial.

### 5.2 Efecto de la granulometría del mineral

Los resultados del estudio de la dependencia del grado de extracción de uranio en función de la granulometría son presentados en la figura 5. Para los tres agentes oxidantes utilizados, la tendencia es de un incremento del grado de extracción del uranio cuando disminuye el tamaño de grano de la muestra estudiada.

Este comportamiento ratifica la teoría en el sentido de que a menor tamaño de grano, se tiene una mayor superficie de contacto entre los cationes de Fe<sup>3+</sup> y el óxido de uranio del mineral de tantalita.

Las mayores extracciones de uranio fueron obtenidas a – 200 mallas Tyler.

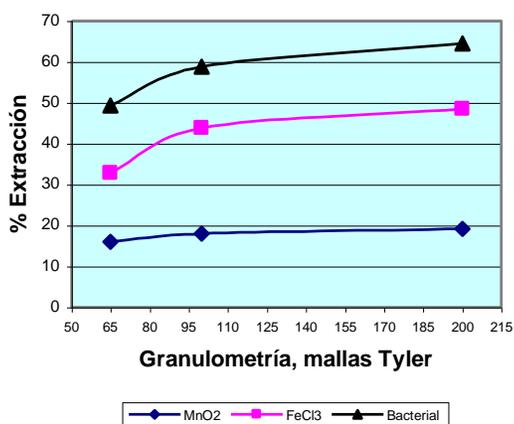


Figura 5. Influencia de la granulometría del mineral de tantalio en la extracción de uranio.

### 5.3 Efecto de la temperatura

Los resultados obtenidos en el estudio de la dependencia del grado de extracción de uranio en función de la temperatura, son representados en la figura 6.

Cuando se incrementa la temperatura de la solución lixiviante, mejora el grado de extracción de uranio con los tres agentes oxidantes estudiados.

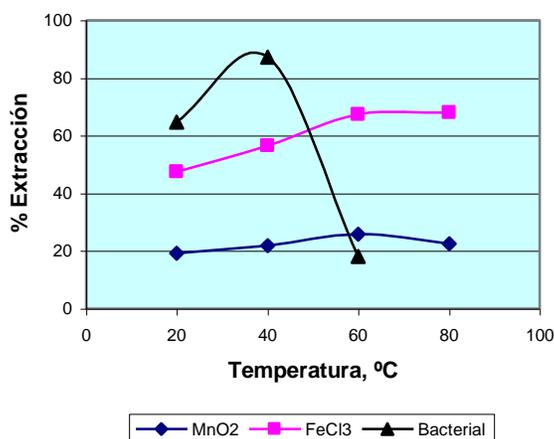


Figura 6. Influencia de la temperatura de lixiviación sobre la extracción de uranio.

Para el caso del agente oxidante  $MnO_2$  el grado de extracción sigue siendo menor en relación a los otros agentes oxidantes, y el efecto del aumento de la temperatura no es significativo. Esto demuestra que la variable de mayor importancia es la concentración del ión ferroso en la solución.

Para el caso del agente oxidante  $FeCl_3$  se observa que el efecto del incremento de la temperatura permite elevar el grado de extracción de uranio aproximadamente de 47 a 68% en el rango de temperatura de 20 a 80 °C, demuestra que a mayor temperatura la cinética de disolución es favorecida.

El incremento de la temperatura utilizando el cultivo bacterial tiene sus limitaciones, puesto que a temperaturas por encima de 40 °C, la actividad del género *thiobacillus ferroxidans* es nula; por lo que la extracción de uranio empieza a disminuir.

Además, es importante recalcar que de acuerdo a la reacción (12), la disolución de  $UO_2$  en presencia de  $Fe^{+3}$  genera  $Fe^{+2}$ , que a su vez es oxidado por las bacterias favoreciendo así la “regeneración” permanente del agente oxidante y por tanto dando lugar a una mejor extracción del uranio.

## 6. Conclusiones

Del trabajo de investigación realizado es posible establecer las siguientes conclusiones:

La mayoría de los minerales y/o concentrados, procedentes del oriente boliviano, con altos contenidos de tantalio presentan en su composición concentraciones elevadas de uranio y thorio que dificultan su comercialización por su alta radioactividad.

Los compuestos de uranio y thorio presentes en estos materiales están finamente diseminados en la estructura del material, por lo que el proceso de lixiviación ácida, en presencia de agentes oxidantes, se constituye en la alternativa más adecuada; descartándose su eliminación por procesos gravimétricos de concentración.

La lixiviación ácida en presencia de  $MnO_2$ , como agente oxidante, no permite obtener un material comercializable, exento de castigo por contaminación en uranio, pues es posible sólo alcanzar apenas un 25.80 % de extracción bajo las condiciones más adecuadas de lixiviación.

El  $FeCl_3$ , como agente de oxidación en la lixiviación ácida, permite obtener mejores extracciones de uranio a las obtenidas con  $MnO_2$ ; sin embargo, los residuos de la lixiviación todavía presentan rangos de concentración en uranio por encima de los permisibles para su exportación.

La oxidación con  $Fe^{3+}$  - bacterial, se constituye en la mejor alternativa de eliminación del uranio. Se han logrado extracciones de uranio de hasta 87% . Con lo que la radioactividad del producto lixiviado ha disminuido a niveles inferiores de 12 Imp/s, valor exigido por las leyes internacionales.

Se ha establecido una correlación lineal entre los resultados de análisis químico de uranio y thorio,

obtenidos en el equipo de plasma (ICP-AES), y los determinados en el equipo de pulsaciones radioactivas Geiger. Esto implica que para un análisis semicuantitativo del contenido de uranio de muestras sólidas se puede rápidamente determinar mediante el contador Geiger.

## 7. Referencias

1. Crawford E. and James Paone. Facts concerning Uranium exploration and production United States 1958.
2. Habashi F. Extractive Metallurgy, Vol II, Hidrometallurgy, Gordon and Breach, Science Publishers, N.Y. 1969.
3. Haung H.L. Twidwel and J. Miller. Hidrometallurgia, Tomo II, traducido del inglés por L. Chia Aquije, impreso en el Perú, 1982.
4. Hurburt Dana: Manual de Mineralogía, Ed. Reverté, Argentina 1960.
5. Jackson E. Hydrometallurgical Extraction and Reclamation Press: A division of John Wulley and Sons, England, 1986.
6. Misari Ch F. "Tecnología de la Lixiviación Bacteriana de Minerales" 1ra Ed. Perú. 1984.
7. Oliver D. J. Effect of heavy metals on the ferrous iron oxidizing ability of thiobacillus ferrooxidans, marzo 1996.
8. Peters E.: Hidrometallurgia. Lixiviación de metales, óxidos y sulfuros. 1972.
9. Pourbaix M.: Atlas electrochemical equilibria in aqueous solutions. 1986.
10. Revista Hidrometalúrgica de Química Industrial Vol. 18, junio 1987.
11. Revista Hidrometalúrgica, Vol. 21, mayo 1989.
12. Rivas Salomón: "Los minerales de Bolivia y sus parajes" Tomo II Santa Cruz-Bolivia. 1998.
13. Standard Test Method for Columbium and Tantalum in Ores and Concentrates Involving Ion Exchange. ASTM 1988.
14. The Geology and Mineral resources of the Bolivian Precambrian British Geological Survey. London Her Majesties Stationary office. 1989.
15. Ullman Fritz, Enciclopedia de Química Industrial.
16. Zamora E. G. "Biooxidación de minerales refractarios de Au y Ag, como alternativa de pretratamiento" Tesis de grado- FNI- Metalurgia.1990.