

TRATAMIENTO DE DISOLUCIONES DE LIXIVIACION
DE MINERALES DE URANIO EN PRESENCIA DE
FOSFATOS. COMPORTAMIENTO EN LAS ETAPAS
DE AJUSTE DE PH, CAMBIO DE ION Y
PRECIPITACION DE CONCENTRADOS.

por

ESTRADA AGUILAR, J., y URIARTE HUEDA, A.

MADRID, 1962

I N D I C E

	Pág.
1. - INTRODUCCION	1
2. - AJUSTE DE pH	3
2.1 Variables estudiadas	3
2.2 Resultados obtenidos	4
2.2.1 Contenido en sólidos de la disolución	5
2.2.2 Recuperación de uranio	7
3. - CAMBIO DE ION	8
3.1 Variables que intervienen	8
3.2 Características de la disolución de carga	10
3.3 Elección de eluyente	13
3.4 Capacidad de carga de la resina para uranio	16
4. - CARACTERISTICAS DEL CONCENTRADO	21
5. - INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION EN SULFATOS DEL ELUYENTE, EN LA VELOCIDAD DE ELUCION	23
5.1 Eluyente 0,8N NaNO ₃ 0,3N HNO ₃	25
5.2 Eluyente 0,6N NaNO ₃ -0,5N HNO ₃	27
BIBLIOGRAFIA	29

TRATAMIENTO DE DISOLUCIONES DE LIXIVIACION DE MINERALES
DE URANIO EN PRESENCIA DE FOSFATOS. COMPORTAMIENTO EN
LAS ETAPAS DE AJUSTE DE PH, CAMBIO DE ION Y
PRECIPITACION DE CONCENTRADOS

Por

ESTRADA AGUILAR, J. , y URIARTE HUEDA, A. *

1. - INTRODUCCION

La gran variedad de minerales de Uranio que existen en España aptos para la obtención de Uranio por los procedimientos normales de lixiviación, obliga a realizar un gran número de ensayos en escala de Laboratorio y Planta Piloto para determinar las condiciones óptimas de trabajo en la Fábrica de Uranio de Andújar; el tiempo empleado en estos ensayos, así como el coste de experiencias de este tipo, están a veces en contraposición con las bajas reservas de mineral de un tipo determinado, sin que las existencias del mismo compensen la realización de un estudio exhaustivo de las condiciones óptimas de tratamiento.

La mayor parte de estos minerales poseen una característica común, y es la presencia de fosfatos que hace que las disoluciones procedentes del sistema de lavado en contracorriente tengan una concentración variable en P_2O_5 y Fe^{3+} , concentraciones que suelen oscilar entre 0,2-3,0 g/l. El comportamiento de estas disoluciones en las etapas de Ajuste de pH y Cambio de Ión difiere considerablemente dependiendo de las concentraciones de los dos elementos indicados, así como de su relación.

Igualmente es difícil predecir qué características tendría un concentrado de uranio obtenido a partir de los eluidos de Cambio de Ión, si la precipitación se realizase en una sola etapa; este último factor posee gran impor-

* División de Materiales

tancia, ya que, evitando la precipitación fraccionada del eluido se consigue un considerable ahorro de tiempo, caso de que la precipitación directa condujese a concentrados que cumpliesen especificaciones.

Cada etapa del proceso de recuperación de uranio viene influenciada por una serie de variables distintas en parte, pero como variable fundamental que aparece en las etapas antes citadas tenemos las concentraciones de los distintos elementos en la disolución; de estos interesan fundamentalmente, hierro férrico y fosfatos por ser los iones que junto con el bisulfato presente, debido a que la lixiviación de todos estos minerales se realiza con ácido sulfúrico, muestran más afinidad por la resina compitiendo fuertemente con el uranio para su fijación. Es obvio que realizar un estudio sistemático de la influencia de cada uno de los elementos dentro de la amplia gama de concentraciones con que aparecen en disolución, supondría la realización de un desmesurado número de experiencias, dado que está comprobado que todos y cada uno de ellos pueden alterar la adsorción de uranio de distinta manera al variar su concentración en solución.

Sin embargo, hay un hecho que hace suponer que debe de existir cierta relación entre las características de la disolución de ataque y los resultados obtenidos en las etapas de Ajuste de pH, Cambio de Ión y Precipitación de concentrados. Este hecho es la tendencia que muestra el uranio a formar complejos fosfóricos, además de los complejos sulfúricos, en disoluciones ácidas de uranio-sulfato-fosfatos.

El sistema uranio-fosfato era casi totalmente desconocido hasta época bien reciente. Marcus (1) estudiando este sistema encuentra que es posible la formación de un gran número de complejos, catiónicos en su mayor parte. En trabajos anteriores (2) hemos podido comprobar que, cuando se encuentran presentes fosfatos en disoluciones sulfúricas de uranio, a partir de una determinada concentración de uranio en disolución, los coeficientes de distribución para uranio son más elevados que en ausencia de fosfatos. Al pH normal de trabajo (1,6-1,8), la mayor parte del fosfato en disolución se encuentra como ión H_2PO_4^- , cuya afinidad por la resina es menor que la de los complejos sulfúricos de uranio. Si el fosfato se adsorbiese como tal ión H_2PO_4^- sería de esperar que la capacidad para uranio de una resina disminuyera con la presencia de un nuevo ión en solución capaz de competir por los sitios libres de la resina. Pero, puesto que los coeficientes de distribución aumentan a partir de cierta concentración de uranio en solución, tomando el sistema uranio sulfato como punto de referencia, hay que suponer que el fosfato adsorbido esté complejado con el uranio. De todos los complejos estudiados (1), el único capaz de ser fijado por resinas aniónicas, como son las empleadas en el proceso de recuperación de uranio de soluciones sulfúricas, es el $\text{UO}_2(\text{PO}_4\text{H}_2)_3^-$, cuya existencia es compatible con el pH de las disoluciones obtenidas en la lixiviación de minerales de uranio.

Basados en este hecho, se han realizado un gran número de experiencias cubriendo un amplio campo de concentraciones de P_2O_5 y F^{3+} , y se ha intentado con resultado satisfactorio correlacionar los resultados obte-

nidos en las distintas etapas con objeto de poder predecir, a partir de las características de la disolución procedente del sistema de lavado C. C. D., todos aquellos datos de interés para las distintas etapas del proceso, tales como contenido en sólidos y recuperación de uranio en Ajuste de pH, tipo de Eluyente más adecuado, capacidad para uranio de la resina y concentración del eluido para la etapa de Cambio de Ión y composición del concentrado obtenido realizando la precipitación en una sola fase del eluido de Cambio de Ión. Con todos estos valores, se dispone de información suficiente para realizar la recuperación del uranio contenido en disoluciones procedentes de la lixiviación de minerales de uranio en presencia de fosfatos, sin necesidad de recurrir a experiencias previas, ya que los datos obtenidos experimentalmente pueden ser reproducidos a partir de las correlaciones encontradas con suficiente exactitud. Las desviaciones encontradas entran todas dentro del error probable que puede cometerse si dichos datos se obtienen experimentalmente para un tipo determinado de disolución.

2. - AJUSTE DE pH

2.1 Variables estudiadas

Dos son los datos que interesan fundamentalmente en esta etapa del proceso: recuperación de uranio obtenida y contenido en sólidos de la disolución según el pH de ajuste. Mediante estos valores puede decidirse sobre el valor de pH más adecuado, con vistas a obtener una mejor recuperación en esta etapa caso de presentarse diferencias notables, así como tener una idea de la dificultad que puede representar la clarificación de la solución ya ajustada, dificultad que en cada caso viene determinada por el contenido en sólidos de la misma.

Para obtener estos datos se han fijado cierto número de variables; como valores del pH a que ha de ajustarse la disolución se han tomado los de 1,8 y 1,6. La elección del pH 1,8 se ha realizado de acuerdo con los resultados que aparecen en la Bibliografía (3).

La recuperación de uranio de disoluciones sulfúricas por resinas cambiadoras aniónicas viene favorecida por valores altos del pH. Sin embargo, existe un límite impuesto en cada caso por la estabilidad de la disolución a tratar, ya que a valores altos del pH, si bien disminuye la fijación de otros iones por la resina en beneficio de la capacidad para uranio, puede precipitar parte del uranio en solución, con lo que la recuperación global del proceso disminuye considerablemente, más en nuestro caso debido a la presencia de fosfatos. En disoluciones de $U_3O_8-SO_4-P_2O_5$, el uranio precipita a valores del pH comprendidos entre 1,9-2,5 (4), aunque según otros autores (5) la precipitación del uranio como fosfato de uranilo tiene lugar a valores de pH comprendidos entre 1,2-2,3 siendo el valor óptimo el de 1,7.

Para valores del pH inferiores a 1,7, el porcentaje de HSO_4^- en soluciones de sulfatos es superior al 50 por ciento, y la competencia por parte de este ión es notable, pudiendo llegar a inutilizar un 50 por ciento de la capacidad total de la resina si su concentración es muy alta. Sin embargo, y puesto que en determinados casos a este valor de pH la disolución puede no ser estable, es necesario trabajar a valores más bajos. En los ensayos realizados con disoluciones procedentes de la lixiviación de minerales de uranio-fosfato, se ha encontrado que a pH 1,6 todas ellas eran perfectamente estables, pero una vez sobrepasado este valor puede comenzar la precipitación de uranio dependiendo de la cantidad de fosfato presente. Por tanto este es el valor máximo compatible con la estabilidad de ciertas disoluciones, por cuyo motivo se ha elegido como valor de ajuste a estudiar. Valores inferiores no interesan por las razones expuestas, ya que, volvemos a repetir, a pH 1,6 la inmensa mayoría de las disoluciones estudiadas son perfectamente estables.

Otra de las variables que se ha mantenido constante en estos ensayos es la concentración total de sulfatos en disolución; se ha fijado un valor de 20 g $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$ en el rebose del sistema de lavado C. C. D., que corresponde a una dosis de ácido en la lixiviación del mineral de 50 kg $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Tm}$, por ser este el valor normal obtenido con la mayor parte de los minerales tratados.

La concentración de uranio se ha variado dentro de los límites obtenidos en la práctica, siendo los valores extremos 0,3-0,6 g $\text{U}_3\text{O}_8/\text{l}$, que corresponden aproximadamente a minerales con leyes comprendidas entre 0,08 por ciento y 0,16 por ciento, supuesta una recuperación global en las etapas de ataque y lavado C. C. D. del 89 por ciento.

La concentración en P_2O_5 se varió entre 0,4-3 g/l y la de Fe^{3+} entre 0,050-4,5 g/l. Las relaciones molares Fe^{3+}/P que han sido estudiadas tienen valores comprendidos entre 0,125 y 2,5, con lo que queda cubierto todo el amplio intervalo de concentraciones encontrado en la práctica.

En todos los casos el pH inicial se mantuvo constante a 1,2, por ser este valor al que se encuentran normalmente los líquidos procedentes del sistema de lavado C. C. D. cuando el ataque del mineral se ha realizado en las condiciones indicadas.

2.2 Resultados obtenidos

Para ajustar el pH de las disoluciones se empleó lechada de cal al 10 por ciento p/p; la concentración en sólidos de la disolución ajustada está referida al volumen final resultante, y la recuperación ha sido calculada sobre la base de uranio total en los sólidos y en el líquido filtrado. Todas las muestras fueron filtradas cuarenta y ocho horas después de realizado el ajuste de pH para tener seguridad de que no aparecía nuevo precipitado, ya que en ensayos anteriores (6) se pudo comprobar que durante este periodo la solución no es perfectamente estable en algunos casos produciéndose

un ligero enturbiamiento de la misma.

2.2.1 Contenido en sólidos de la disolución

La mayor parte de los sólidos producidos en la etapa de ajuste de pH están constituidos por CaSO_4 y $(\text{OH})_2\text{Ca}$ sin reaccionar, dependiendo de la calidad de los reactivos, así como de la velocidad de adición de la lechada de cal. Estos dos factores influenciarían de una manera análoga a los resultados obtenidos en todos los ensayos, ya que la cantidad inicial de sulfatos fué la misma en todos los casos y la lechada de cal se preparó una sola vez en cantidad suficiente para todas las experiencias; la velocidad de adición de la lechada fué la misma en todos los casos, empleando en cada ensayo de 30 a 45 minutos.

Las diferencias en el contenido en sólidos que puedan presentarse entre unas y otras disoluciones será así debido exclusivamente a su distinto contenido en los tres componentes fundamentales : U_3O_8 , P_2O_5 , Fe^{3+} .

Si el único anión presente fuese el sulfato, la precipitación de Fe^{3+} tendría lugar en un intervalo comprendido entre 2,5-3,5, pero si además del sulfato se encuentra en presencia de fosfatos, ésta tiene lugar a valores de pH comprendidos entre 1,5-1,9 (4). Este es nuestro caso, y los valores de ajuste empleados caen de lleno en el intervalo de precipitación del hierro. Por tanto en todos los casos el contenido en sólidos de la disolución ajustada será directamente proporcional a la cantidad de hierro presente en disolución.

La presencia de fosfatos en la disolución rebaja el pH de precipitación del hierro, ya que entre pH 1,3 y 2,7 precipita una mezcla de fosfatos básicos de hierro, $(\text{PO}_4)_4(\text{Fe}(\text{OH})_2)_3$ y $(\text{PO}_4)_2(\text{FeOH})_3$, por lo que el contenido en sólidos de la disolución ajustada será también directamente proporcional al contenido en P_2O_5 de la misma.

En soluciones de uranio-sulfato, la precipitación del primero tiene lugar a pH comprendidos entre 3,8 y 6, precipitando en su mayor parte como $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$, pero en presencia de fosfatos tal precipitación tiene lugar, como se ha dicho anteriormente, a pH 1,9-2,5. Estos valores de pH están por encima de los fijados en estas experiencias por lo que es de esperar que la presencia de uranio pueda contribuir a que la precipitación de fosfatos no sea tan acusada, ya que, al estar parte del uranio complejoado con el fosfato, la cantidad de este ión que queda libre para poder precipitar con el hierro es menor y en definitiva el efecto del uranio al retardar la precipitación del fosfato es influir de una manera negativa en la cantidad de precipitado producida.

Si aceptamos estas suposiciones, es de esperar que la cantidad de sólidos en solución sea directamente proporcional a las concentraciones iniciales de Fe^{3+} y P_2O_5 , e inversamente proporcional a la concentración de uranio de la disolución. La correlación se ha efectuado con resultados satisfac-

torios tanto para un valor del pH de ajuste de 1,6 como para pH 1,8; la relación existente entre las características de la disolución y el contenido en sólidos de la misma responde a las siguientes ecuaciones :

$$\text{pH} = 1,6 \quad 0,3382$$

$$Y = 5389 X \quad (1)$$

$$\text{pH} = 1,8 \quad 0,2836$$

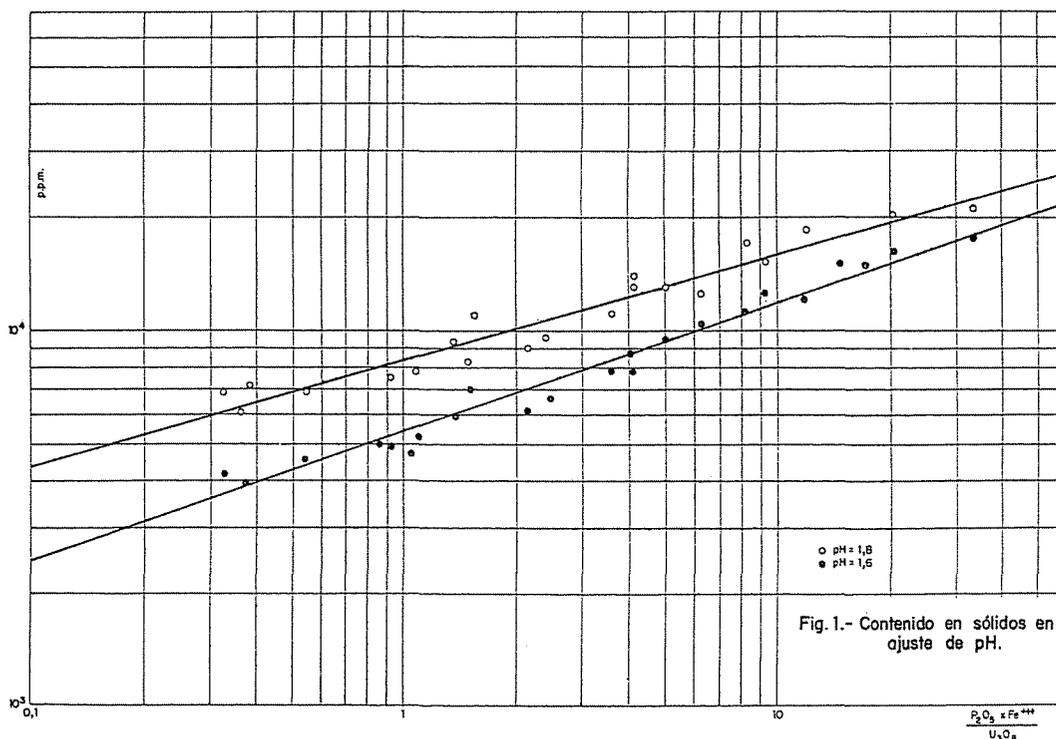
$$Y = 8376 \quad (2)$$

En estas expresiones :

$$X = \frac{P_2O_5 \times Fe^{3+}}{U_3O_8}, \text{ expresadas las concentraciones en g/l}$$

Y = contenido en sólidos de la disolución en ppm.

Su representación gráfica se da en la figura 1. Ambas ecuaciones han sido ajustadas empleando el método de los mínimos cuadrados, y las desviaciones encontradas en los valores predichos por dichas ecuaciones respecto a los experimentales, es del 7,1 por ciento para la de pH = 1,6 y del 8,2 por ciento para la de pH = 1,8, por lo que la aproximación conseguida se considera suficiente. El único objeto de esta correlación es dar una idea sobre las dificultades que puedan presentarse en la clarificación de la solu-



ción ajustada, dificultad que habrá de ser estimada en función del contenido en sólidos de la disolución, de acuerdo con la experiencia del operador y del tipo de instalación de que se disponga.

2.2.2 Recuperación de uranio

El segundo factor a considerar en la etapa de Ajuste de pH es la recuperación de uranio obtenida según el pH de ajuste. La presencia de uranio en los sólidos de ajuste de pH puede estar motivada por dos causas fundamentales: la primera de ellas es la precipitación de parte del uranio como fosfato de uranilo, viniendo condicionada la cuantía de esta precipitación a la concentración relativa de uranio y fosfato en solución, así como al valor del pH de ajuste.

La segunda causa que puede originar la presencia de uranio en los sólidos es el método de trabajo; en efecto, si la granulometría del óxido cálcico utilizado y la velocidad de adición de la lechada son altas, pueden producirse elevaciones locales de pH momentáneas que originen la precipitación de uranio bien como fosfato de uranilo o como uranato. A menos que el tiempo de residencia en el reactor empleado para realizar la operación sea lo suficientemente elevado, parte de este uranio puede quedar sin redisolverse, teniendo en cuenta la acidez relativamente baja a que se trabaja.

En estos ensayos esta causa queda minimizada dadas las condiciones de trabajo, no así la primera, función tan solo de las características de la disolución e independiente por tanto del método experimental. Para disminuir el efecto de la solución que haya podido quedar empapando los sólidos, se lavaron varias veces con agua caliente exenta de CO_2 hasta pH neutro de los líquidos de lavado.

La recuperación obtenida es por tanto solamente función de las características de la disolución; se ha encontrado que existe una cierta relación entre estos dos factores. En vez de correlacionar la recuperación con las concentraciones iniciales de U_3O_8 , P_2O_5 y Fe^{3+} , se ha preferido la existente entre el contenido en sólidos de la disolución, directamente relacionado con las características de la misma, y la recuperación obtenida a uno y otro pH de trabajo. La relación existente es lineal en ambos casos y responden a las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 1,6 \\ Y &= 90,30 X + 3810 \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 1,8 \\ Y &= 80,52 X + 37.000 \end{aligned} \quad (4)$$

En ambas expresiones

$$Y = \text{ppm} \times \% \text{ Recuperación}$$

$$X = \text{Contenido en sólidos de la disolución ajustada expresada en ppm.}$$

La representación gráfica de estas dos ecuaciones se da figura 2; aunque la relación existente entre el contenido en sólidos de la disolución y la recuperación obtenida es del tipo $\% \text{ Recuperación} = f\left(\frac{1}{\text{ppm}}\right)$, se ha preferido la correlación dada para facilidad de manejo de estas ecuaciones que han de usarse conjuntamente con las (1) y (2).

El error cometido en el cálculo de la recuperación de uranio empleando dichas correlaciones, pero con los valores del contenido en sólidos determinados experimentalmente, es del 3,05 por ciento para la de pH x 1,6 y del 2,3 por ciento para pH 1,8 respecto a los valores experimentales.

Si el cálculo se realiza con el contenido en sólidos determinado mediante las ecuaciones (1) y (2) a partir de las características de la disolución procedente del sistema de lavado C. C. D. , los errores medios cometidos para la recuperación son el 2,95 por ciento si se utilizan conjuntamente las ecuaciones (1) y (3), y el 2,52 por ciento para las (2) y (4).

La elección del valor más adecuado para el pH de ajuste puede realizarse mediante este método con suficiente exactitud teniendo en cuenta que, a igualdad de recuperación, o para valores que no difieran excesivamente, siempre será preferible ajustar la disolución pH 1,8, ya que mientras más elevado sea el pH, estaremos más cerca de las condiciones óptimas de trabajo en la etapa de Cambio de Ión.

3. CAMBIO DE ION

3.1 Variables que intervienen

La operación de Cambio de Ión queda definida en cada caso particular por el ajuste de una serie de variables que pueden incluirse en cuatro grupos fundamentales : naturaleza de la disolución de la que se ha de recuperar el uranio, características de la resina aniónica a emplear, condiciones en que se realiza la operación y vida de la resina, esta última en íntima relación con la primera. La temperatura tiene una ligera influencia, pero en general no se tiene en cuenta.

De estos cuatro grupos de variables, tan solo se ha estudiado el que se refiere a características de la disolución a tratar. Las condiciones en que se realiza la operación han sido las mismas en todos los casos; se trabajó a un tiempo de contacto de 4 minutos en la fase de carga y de 20 minutos en la de elución, por ser estos los valores encontrados como óptimos en trabajos anteriores (7).

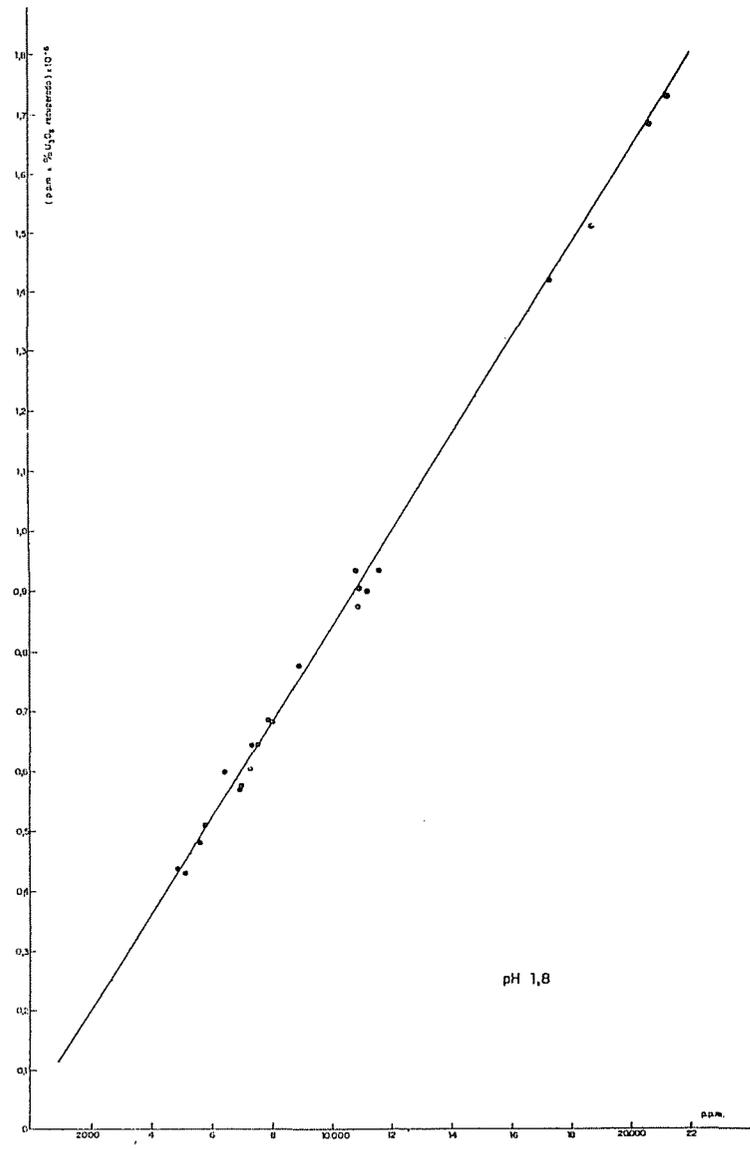
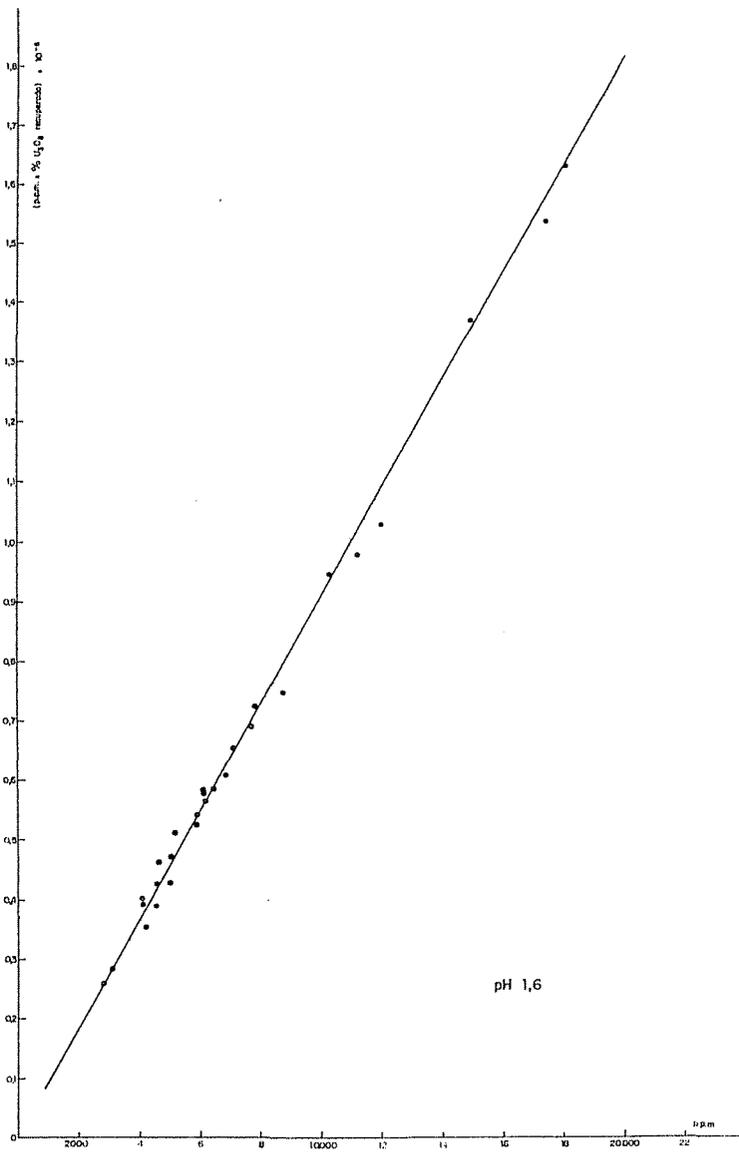


Fig.2.-Recuperación de U_3O_8 en ajuste de pH.

La resina empleada en estos ensayos fué la Zerolit FF (united Water Softeners), resina cambiadora aniónica fuertemente básica del tipo de poliestireno aminado. Su capacidad de cambio es de 0,36 eq/l para los grupos débilmente básicos y 1,38 eq/l para los grupos fuertes, con una capacidad total de 1,74 eq/l. Su contenido medio en humedad es del 40 por ciento y su porosidad en forma Cl^- es de 0,40. Se empleó esta resina por ser la que existe en la instalación de Cambio de Ión de la Fábrica de Uranio de Andújar.

No se estudió ninguna de las variables relacionadas con la fase de carga, ya que trabajando en las condiciones indicadas se han obtenido buenos resultados con todos los tipos de disoluciones estudiadas, estando siempre la recuperación por encima del 99,5 por ciento.

Las características de la disolución de carga se variaron en lo que se refiere a concentración de U_3O_8 , P_2O_5 y Fe^{3+} . La concentración de U_3O_8 se varió entre 0,35-0,60 g U_3O_8 /l; el límite inferior de concentración se escogió de acuerdo con los resultados obtenidos en trabajos anteriores (2), ya que por debajo de este valor no se ha encontrado evidencia de que el uranio se fije en cantidad apreciable en forma de complejo fosfórico de soluciones de uranio-sulfato-fosfatos. Concentraciones más elevadas a 0,6 g U_3O_8 /l tampoco han sido estudiadas por no ser frecuentes en la práctica. Estas concentraciones corresponden a disoluciones procedentes de la lixiviación de minerales con leyes comprendidas entre 0,108 por ciento y 0,185 por ciento U_3O_8 , considerando una recuperación global en las etapas de ataque, Lavado C. C. D. y Ajuste de pH del 85 por ciento; este cálculo ha sido realizado considerando que la relación de lavado empleada es de 2,5 : 1 y que el factor de dilución medio obtenido en la etapa de ajuste de pH es de 1,05.

La concentración de P_2O_5 varió entre 0,15-2,0 g/l, y la de Fe^{3+} entre 0,2-3,0 g/l. La concentración de sulfatos se mantuvo constante en 15,0 g/l para todos los ensayos, ya que aproximadamente esta es la concentración de sulfatos que queda cuando se ajusta el pH de una disolución cuyo contenido inicial en sulfatos era de 20 g/l (que como se ha dicho anteriormente corresponde a una dosis de ácido de 50 kg H_2SO_4 /Tm en la lixiviación), con lechada de cal a 1,6-1,8. El pH de trabajo fué de 1,6, ya que valores más elevados eran incompatibles con la estabilidad de la mayor parte de las disoluciones estudiadas. Sin embargo, los resultados obtenidos son también válidos si el pH de trabajo es de 1,8, ya que no hay diferencias apreciables en los resultados por lo que se ha podido comprobar.

Todos los ensayos fueron realizados en instalaciones formadas por cuatro columnas de 1" de diámetro interno, tres en fase de carga y una en elución o reserva, conteniendo cada una 150 ml de lecho de resina.

3.2 Características de la disolución de carga

Puesto que la finalidad de este trabajo es poder predecir los resultados

que se obtendrían en las etapas de Ajuste de pH, Cambio de Ión y precipitación de concentrados a partir de las características de la disolución obtenida en las experiencias de ataque, es evidente que se necesite una relación entre estas características y aquellas con las que queda la disolución al final de la etapa de Ajuste de pH, ya que se producirán cambios en la misma debido a la precipitación de fosfatos, hierro y uranio en cantidad variable según el valor del pH de ajuste.

Por las razones que más adelante se indicarán, todas las correlaciones referentes a la etapa de Cambio de Ión, se han realizado empleando una abscisa común : $\frac{Fe^{3+}}{P_2O_5 \times U_3O_8}$ en la disolución de carga; por ello se ha correlacionado esta relación antes de la etapa de ajuste de pH, con la que queda al final de la misma, que es la existente en la solución de carga de las columnas de Cambio de Ión.

La relación encontrada para los dos valores del pH de ajuste es lineal y responde a las ecuaciones siguientes :

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 1,6 \\ Y &= 1,059 X + 0,161 \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 1,8 \\ Y &= 1,057 X + 0,287 \end{aligned} \quad (6)$$

En ambos casos :

$$Y = \frac{Fe^{3+}}{P_2O_5 \times U_3O_8} \text{ en la solución clarificada}$$

$$X = \frac{Fe^{3+}}{P_2O_5 \times U_3O_8} \text{ en la disolución procedente del sistema de lavado C. C. D.}$$

Para el cálculo de los valores de X e Y las concentraciones han de expresarse en gramos/litro.

En la figura 3 se da la representación de estas ecuaciones en escala logarítmica. Se ha preferido este tipo de representación debido a la gran diferencia entre los valores extremos de las relaciones empleadas. El ajuste de estas dos ecuaciones por el método de los mínimos cuadrados da los siguientes resultados :

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 1,6 && 0,9953 \\ Y &= 1,142 X \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 1,8 && 1,004 \\ Y &= 1,135 X \end{aligned} \quad (8)$$

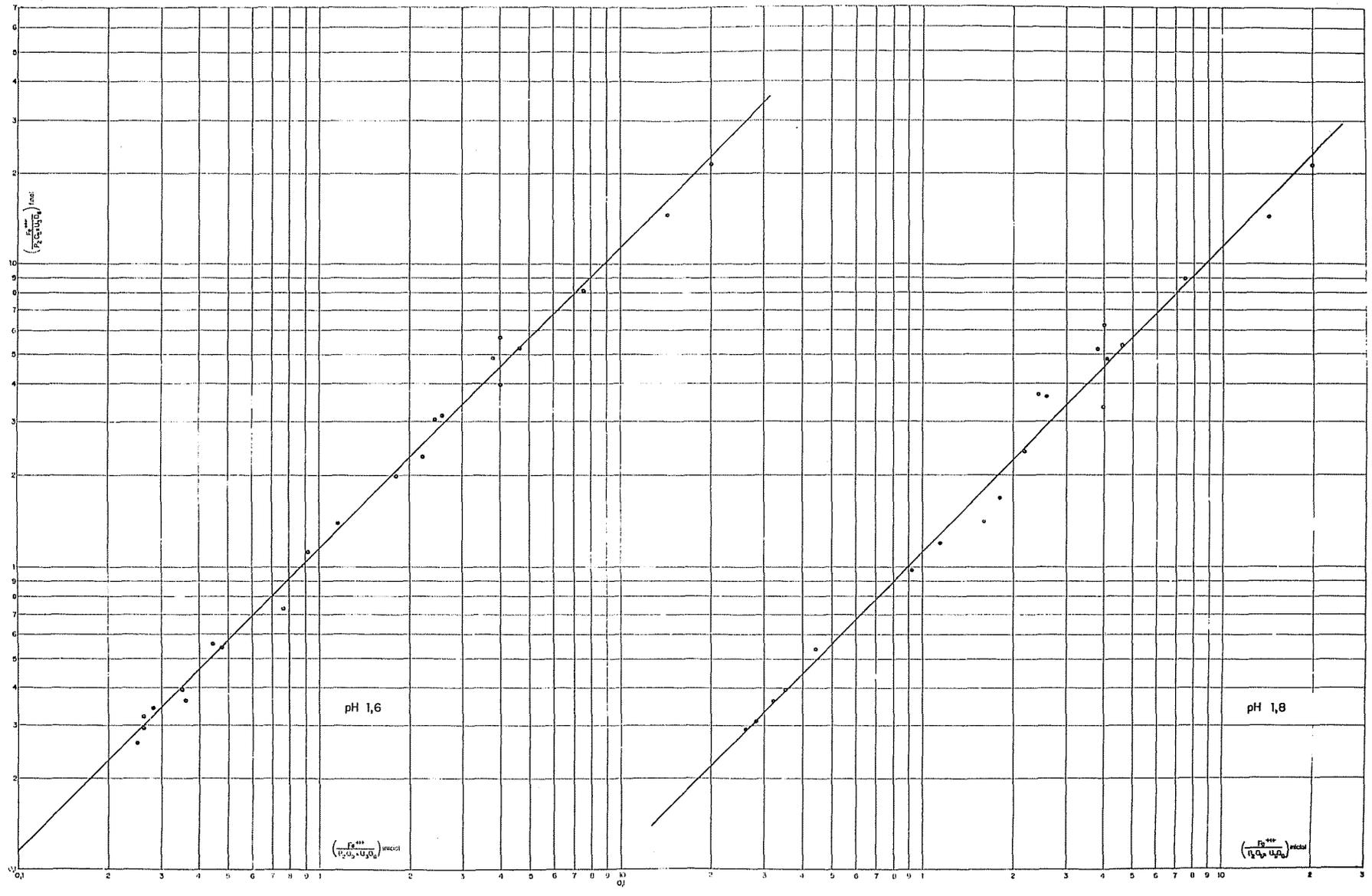


Fig.3.-Composición de la disolución despues del ajuste de pH.

En estas expresiones tanto Y como X tienen el mismo significado que en las ecuaciones (5) y (6).

3.3 Elección de eluyente

El primer dato de interés a obtener en el estudio de la recuperación de uranio de una disolución con contenido variable en fosfatos, es el tipo de eluyente más adecuado para obtener un eluido lo más concentrado posible en U_3O_8 , y una velocidad de elución compatible con el normal funcionamiento de la instalación de precipitación de concentrados.

Todos los ensayos han sido realizados con eluyentes frescos con un contenido total en ión nitrato igual a 1,1N. La elección de este valor se ha realizado basándonos en trabajos anteriores (7).

Ahora bien, con una concentración total en nitratos en el eluyente igual a 1,1N, la cantidad media de uranio eluido depende de la acidez. En soluciones de muy bajo contenido en fosfatos hay un aumento que se registra hasta la solución 0,8N $NaNO_3$ - 0,3N HNO_3 a partir del cual permanece constante. Simultáneamente se registra un aumento de la concentración de las primeras fracciones y disminución en las últimas que es de utilidad en el reciclado de las colas de elución para su empleo como eluyente en una etapa posterior.

Para soluciones de alto contenido en fosfatos, este efecto de la acidez se prolongó hasta la solución 0,6N $NaNO_3$ - 0,5N HNO_3 (2). Además, el empleo de una acidez inferior a 0,3N queda prohibido debido a que se producen precipitaciones del eluido en las primeras fracciones, debido a la alta fijación de fosfatos por la resina, quedando parte del uranio en la resina precipitado al estado de fosfato de uranilo con el consiguiente peligro de taponamiento de los poros de la misma y disminución de su capacidad en ciclos posteriores. En algunas disoluciones este efecto aparece incluso con una acidez 0,3N del eluyente.

Por estos motivos, las disoluciones eluyentes empleadas en estos ensayos han sido los 0,8N $NaNO_3$ -0,3N HNO_3 y 0,6N $NaNO_3$ -0,5N HNO_3 . Con cada disolución se realizaron al menos cuatro eluciones para una misma disolución de carga.

Con objeto de mantener un criterio uniforme en todos los ensayos para poder obtener resultados comparativos en cuanto a velocidad de elución y características del eluido, se considera que se envían a precipitación todos aquellos volúmenes de lecho cuya concentración media en U_3O_8 es superior a 1,00 g/l.

Las correlaciones se han efectuado en función de la relación $\frac{Fe^{3+}}{P_2O_5 \times U_3O_8}$ en la disolución de carga; los resultados obtenidos han sido los siguientes :

$$\begin{aligned} &\text{Eluyente } 0,8\text{N NaNO}_3 - 0,3\text{N HNO}_3 \\ &\qquad\qquad\qquad - 0,269 \\ &V = 8,46X \end{aligned} \qquad (9)$$

$$\begin{aligned} &\text{Eluyente } 0,6\text{N NaNO}_3 - 0,5\text{N HNO}_3 \\ &\qquad\qquad\qquad - 0,177 \\ &V = 6,78X \end{aligned} \qquad (10)$$

en las que :

$X = \frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{P}_2\text{O}_5 \times \text{U}_3\text{O}_8}$ en la disolución de carga, expresadas las concentraciones en gramos/l.

V = Volúmenes de lecho a precipitación

Ambas ecuaciones han sido ajustadas por el método de los mínimos cuadrados. En la Tabla 1 se dan algunos de los valores encontrados experimentalmente para V y los calculados a partir de las ecuaciones (9) y (10). El tanto por ciento de error medio de los valores predichos a partir de las mismas respecto a los obtenidos experimentalmente es del 4,09 por ciento para la relación (9) y del 3,8 por ciento para la (10).

T A B L A I

Eluyente 0,8N NaNO ₃ -0,3N HNO ₃		Eluyente 0,6N NaNO ₃ -0,5N HNO ₃	
V observado	V calculado	V observado	V calculado
6,00	5,80	6,50	5,90
7,87	7,30	5,50	5,25
5,75	5,90	6,17	6,00
4,87	4,90	5,25	5,40
4,25	4,60	4,37	4,60
3,90	3,75	4,25	4,60
5,50	5,70	7,50	7,60
5,00	5,10	5,50	5,30
14,83	14,00	9,66	9,60

Cada valor de V. observado dado en la anterior tabla, es la media de al menos cuatro valores obtenidos con la misma disolución de carga.

En la figura 4 se da la representación gráfica de estas dos relaciones. La proporcionalidad existente entre la relación $\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{P}_2\text{O}_5 \times \text{U}_3\text{O}_8}$ y V es pancha-

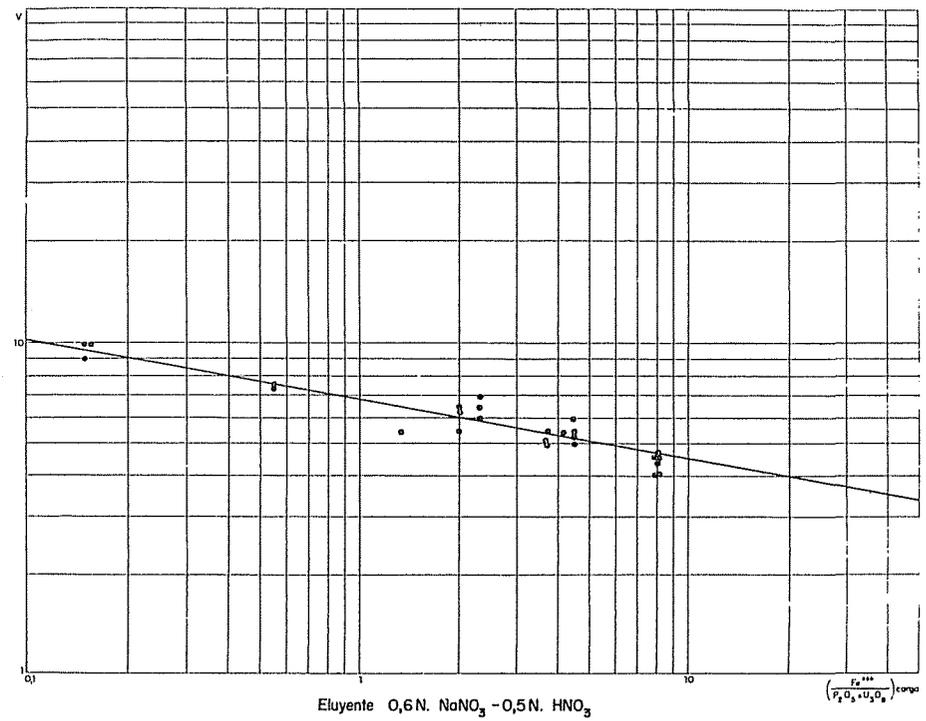
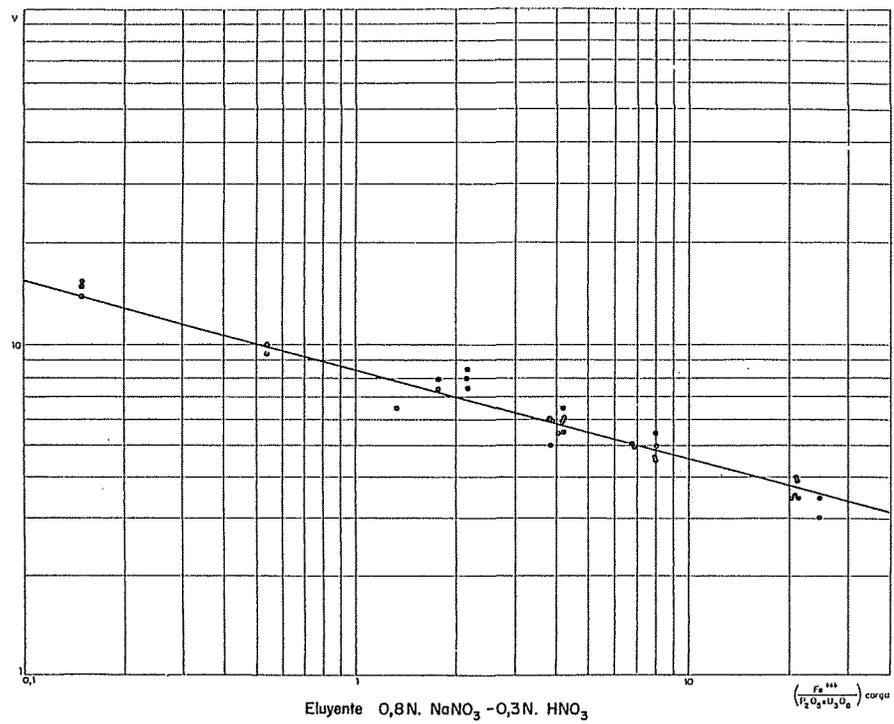


Fig. 4.- Efecto de las características de la disolución de carga en la velocidad de elución.

tamente explicable; en efecto, para valores bajos de esta relación, y puesto que la cantidad de U_3O_8 oscila entre 0,35-0,60 g/l, nos encontramos con disoluciones de alto contenido en fosfatos y bajo en Fe^{3+} ; en estas condiciones gran parte del ión fosfato se fija sobre la resina en forma de complejo fosfórico de uranio, cuya afinidad por la misma es más elevada que la del complejo sulfúrico (2). Esta mayor afinidad se traduce en una menor velocidad de elución, ya que es bien sabido que estos dos factores están en relación inversa, por lo que el número de volúmenes de lecho de eluido enviados a precipitación aumenta, ya que se tarda más en alcanzar una concentración de salida de 1 g. U_3O_8 /l.

Al ir aumentando el valor de esta relación, al encontrarnos en presencia de bajas concentraciones de fosfatos, la cantidad de complejo fosfórico de uranio fijada sobre la resina disminuye considerablemente, aumentando por el contrario la fijación del complejo sulfúrico, que, al tener menos afinidad por la resina, eluye más rápidamente, con el consiguiente descenso en la cantidad de eluido enviada a precipitación si este se fija según el criterio dado anteriormente.

Si comparamos las correlaciones obtenidas para ambos tipos de eluyente, nos encontramos con que a bajas concentraciones de P_2O_5 (altos valores de la relación $Fe^{3+}/P_2O_5 \times U_3O_8$), V coincide prácticamente, lo que está de acuerdo con lo indicado anteriormente de que para bajas concentraciones de P_2O_5 , el aumento de acidez por encima de un valor 0,3N HNO_3 no tiene efecto. Sin embargo para valores altos de P_2O_5 la diferencia entre ambos tipos de eluyente aumenta considerablemente, ya que a mayor acidez se logra un desplazamiento de las fracciones más concentradas hacia los primeros volúmenes de lecho, y este aumento de velocidad se traduce en un menor consumo de eluyente.

El uso de estas dos correlaciones tiene un fin primordial, y es decidir sobre el tipo de eluyente más adecuado para unas determinadas características de la disolución de carga en función de la velocidad de elución obtenida con uno u otro. Es evidente que si las diferencias entre ambos son pequeñas, siempre será preferible el uso del de acidez más baja, ya que ello redundará en un menor consumo de reactivos en la precipitación del uranato sódico; si por el contrario la diferencia es apreciable la elución será conveniente realizarla con el de acidez más elevada, ya que el aumento de acidez queda compensado por la menor cantidad a neutralizar, aparte de que la capacidad de la instalación de precipitación de concentrados puede ser inferior al volumen obtenido con el eluyente de menor acidez.

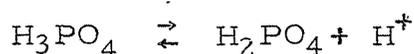
3.4 Capacidad de carga de la resina para uranio

Además del complejo sulfúrico de uranio, existen en las disoluciones de lixiviación ácida otros iones con afinidad para fijarse en la resina compitiendo con aquél. Estos iones, que son eluidos juntamente con el uranio, disminuyen la capacidad de fijación de la resina para uranio e impurifican el eluido; los iones que con más fuerza compiten con el uranio por la resina

son los bisulfato, hierro, fosfatos, nitratos y clóruos; de estos, los dos últimos no se encuentran presentes en las disoluciones procedentes de la lixiviación de minerales españoles de uranio, por lo que tan solo interesa el efecto de los tres citados en primer lugar.

A la competencia del ión bisulfato se ha hecho referencia en el apartado 2. 1; en cuanto al hierro cabe decir en primer lugar que únicamente se fija en la resina en forma férrica en la que se encuentra parte del hierro que acompaña frecuentemente al uranio en las lixiviaciones ácidas. Probablemente, aunque no hay evidencia, es fijado por las resinas cambiadoras de anión como una mezcla de los dos complejos $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ y $\text{Fe}(\text{OH})(\text{SO}_4)_2^-$. La resina tiene una afinidad mucho menor para los complejos sulfúricos de hierro que para los de uranio, y generalmente no ofrecen seria competencia. Ahora bien, cuando la concentración relativa de hierro a uranio es muy grande la competencia se hace apreciable, llegando a causar una reducción del 10 por ciento en la carga de la resina cuando la relación molar Fe/U es del orden de 10. Una disminución del pH disminuye la fijación de hierro, pero también se reduce la de uranio por competencia con el HSO_4^- .

La fijación de fosfatos, como la de sulfatos, está afectada por el pH si bien en sentido contrario. Teniendo en cuenta las constantes de disociación del ácido fosfórico, en el intervalo de pH correspondiente a las disoluciones de ataque ácido de minerales de uranio y concretamente a pH 1,6-1,8 únicamente habrá que tener en cuenta el equilibrio.



ya que las concentraciones de PO_4^{3-} y HPO_4^{2-} son despreciables a estos valores de pH.

Si la fijación de hierro y fosfatos tuviese lugar en la forma iónica indicada, sería de esperar que la capacidad de carga de la resina para uranio fuese directamente proporcional a la concentración de uranio en la disolución de carga e inversamente proporcional a las concentraciones de hierro y fosfatos en dichas disoluciones. A su vez, la fijación de uno de estos iones en la resina sería inversamente proporcional a la concentración del otro en disolución.

Sin embargo, y como ya se ha indicado en el apartado 1, existe la evidencia de que la fijación de fosfato de disoluciones cuya concentración en U_3O_8 es superior a 0,35 g/l, no transcurre según el mecanismo indicado sino complejoado con el uranio, complejo que podría ser el $\text{UO}_2(\text{PO}_4\text{H}_2)_3^-$. En este caso desaparece la competencia del ión H_2PO_4^- por la resina y aparece la del complejo fosfórico con el uranio-sulfato, pero esta competencia en vez de perjudicar la adsorción de uranio la favorece, ya que, mientras el complejo uranio-fosfato tan solo necesita un miliequivalente de nitrato para efectuar el intercambio, para la misma cantidad de uranio adsorbida el complejo sulfúrico necesita cuatro miliequivalentes de nitrato,

con lo que la capacidad de la resina para uranio es factible de aumentar para la misma cantidad de sitios libres en la resina en el equilibrio.

Si esto es así, la capacidad de carga para uranio de la resina no solo será directamente proporcional a la concentración de uranio de la disolución de carga sino también a la de fosfatos, e inversamente proporcional a la de hierro férrico en solución.

De acuerdo con estos hechos se intentó correlacionar las características de la disolución de carga con las cantidades totales de Fe^{3+} , P_2O_5 y U_3O_8 fijadas en la resina, determinadas estas últimas por análisis del eluido a precipitación, ya que, dadas las condiciones fijadas para realizar la distribución del eluido, puede considerarse que en el punto de corte la elución de hierro, fosfatos y uranio es prácticamente total.

La determinación de la capacidad se realiza empleando dos correlaciones: por un lado la que liga las características de la disolución de carga con la cantidad total fijada en la resina de Fe^{3+} , U_3O_8 y P_2O_5 y por otro las características de dicha disolución con la relación $\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{P}_2\text{O}_5}$ en la resina. Las relaciones encontradas han sido las siguientes:

$$Y = 0,0017X \quad 1,0634 \quad (11)$$

$$Z = 0,0020X \quad 0,847 \quad (12)$$

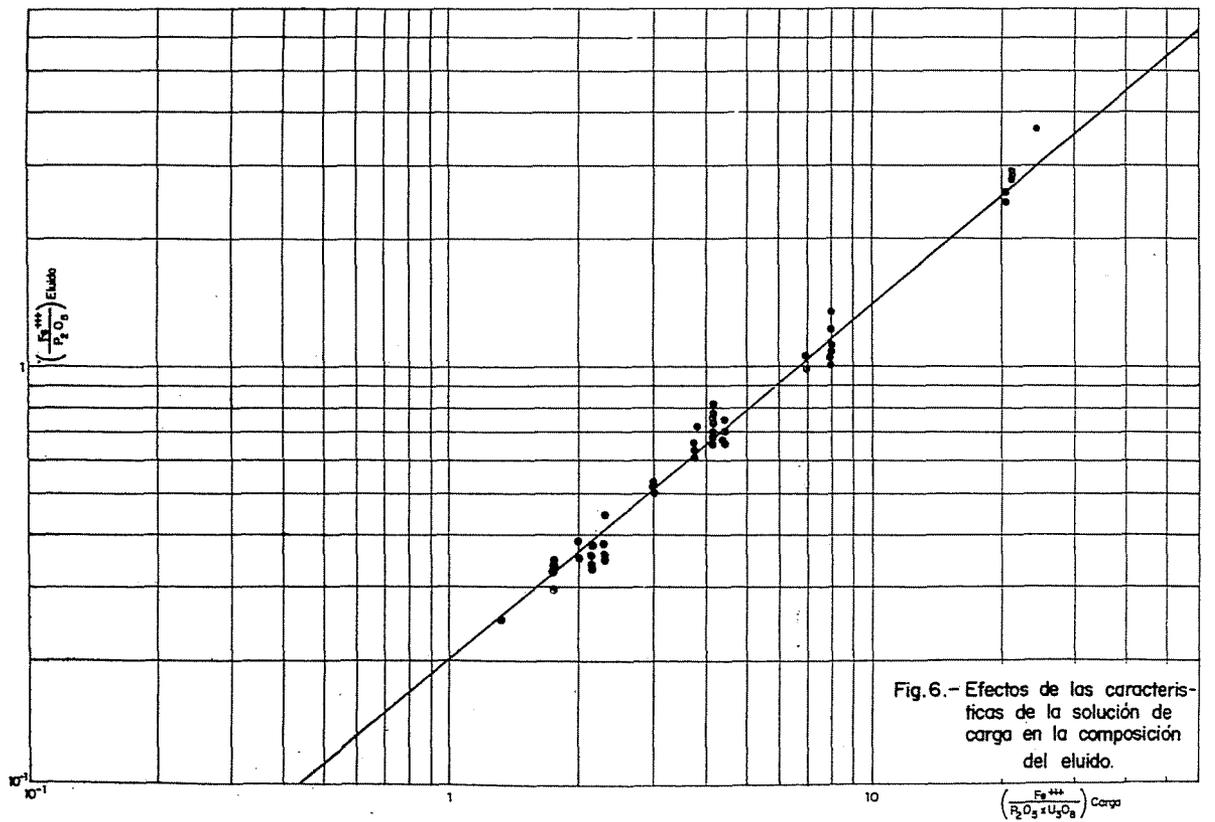
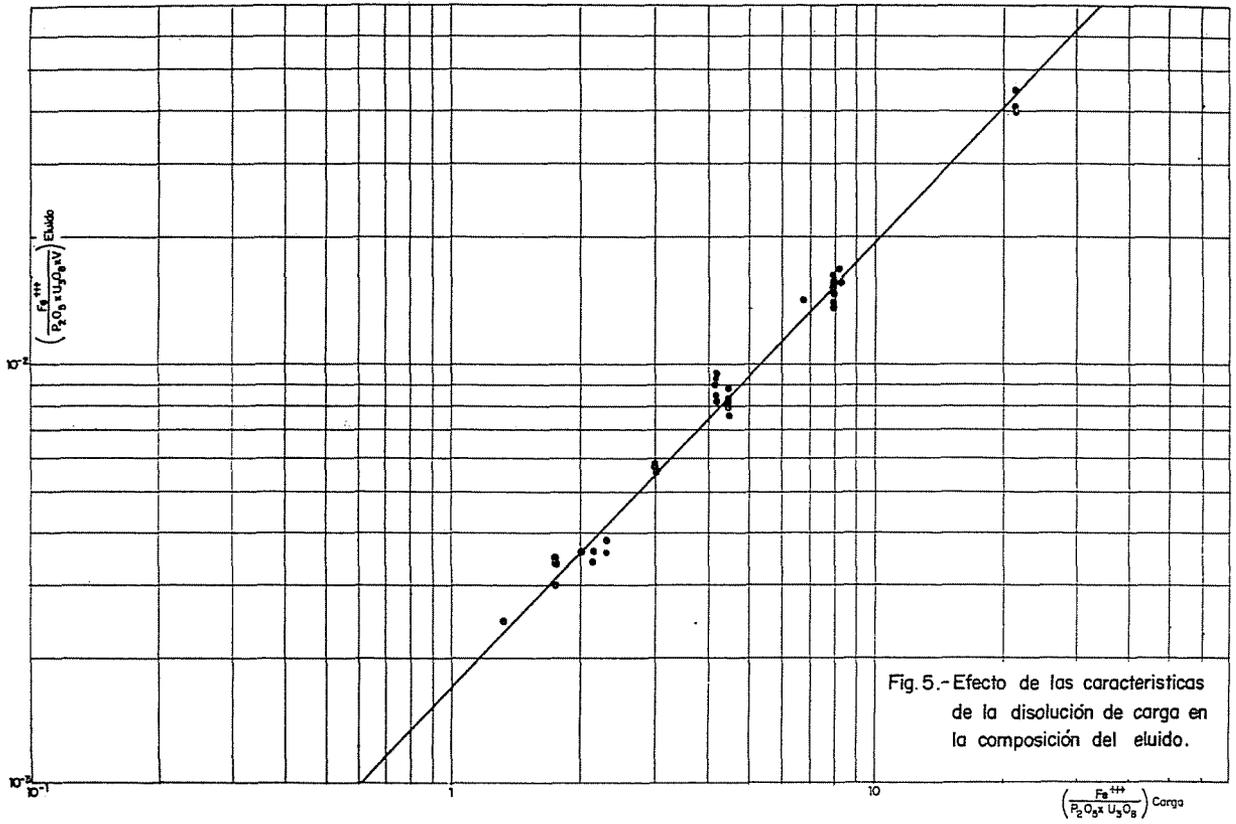
en las que

$X = \frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{P}_2\text{O}_5 \times \text{U}_3\text{O}_8}$ en la solución de alimentación expresada en concentraciones en g/l.

$Y = \frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{P}_2\text{O}_5 \times \text{U}_3\text{O}_8 \times V}$ en el eluido a precipitación, expresadas las concentraciones en g/l y el volumen V en volúmenes de lecho.

$Z = \frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{P}_2\text{O}_5}$ en el eluido a precipitación, expresadas las concentraciones en g/l.

La representación gráfica de ambas ecuaciones se da en las figuras 5 y 6; las dos ecuaciones han sido ajustadas por el método de mínimos cuadrados.



La determinación de la capacidad de carga para uranio de la resina se realiza directamente a partir de dichas ecuaciones sin más que hallar el cociente $Z/Y = U_3O_8 \times V$.

La concentración en U_3O_8 del eluido a precipitación puede ser obtenida sin más que dividir el producto $U_3O_8 \times V$ por el valor de V determinado en (9) y (10).

En la tabla 2 se da con fines comparativos las capacidades obtenidas en una serie de ensayos con distintas disoluciones de carga, así como la concentración en U_3O_8 de los eluidos, y los valores predichos a partir de las ecuaciones (9) (10) (11) y (12).

T A B L A 2

Capacidad observada	Capacidad calculada	Concentración observada	Concentración calculada
g U_3O_8 /l resina	g U_3O_8 /l resina	g U_3O_8 /l	g U_3O_8 /l
106,3	100,0	13,86	14,38
108,3	100,0	15,80	16,65
95,9	89,1	14,59	15,10
91,4	91,0	15,85	16,27
88,0	86,4	13,52	14,60
85,1	87,5	16,20	15,65
81,1	82,9	17,25	16,70
79,9	77,6	16,53	16,39
78,4	77,8	15,14	16,88

El error medio en la determinación de la capacidad, comparando todos los valores experimentales con los predichos, es del 4,13 por ciento y para la concentración de U_3O_8 en el eluido es del 4,64 por ciento, valores que entran dentro del error experimental.

Ha de tenerse en cuenta que así como la concentración en U_3O_8 del eluido depende del tipo de eluyente empleado, no sucede lo mismo en cuanto a la capacidad, cuya determinación puede efectuarse por el indicado método independientemente del contenido en sulfatos del eluyente, siempre que este sea del tipo $NaNO_3 - HNO_3$.

4. CARACTERISTICAS DEL CONCENTRADO

Es evidente que existe una relación directa entre la composición del eluido a precipitar y el concentrado obtenido si la precipitación se realiza en una sola fase hasta $\text{pH} = 7$, ya que en estas condiciones precipita la totalidad del uranio, fosfato y hierro.

La precipitación de los eluidos se realizó en caliente ($50-60\text{ }^{\circ}\text{C}$) con hidróxido sódico al 32 por ciento en peso.

Puesto que el peso de concentrado obtenido en cada precipitación es variable, dependiendo de las características del eluido, la correlación se ha efectuado refiriéndonos a la cantidad total de U_3O_8 , Fe^{3+} y P_2O_5 presentes en 100 gramos de concentrado totalmente seco y exento de sulfatos.

La relación encontrada en estos ensayos es la siguiente :

$$Y = 0,5267X \quad 0,8287 \quad (13)$$

en la que

$X = \frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{P}_2\text{O}_5 \times \text{U}_3\text{O}_8 \times V}$ en el eluido, expresadas las concentraciones en g/l y el volumen V en volúmenes de lecho.

$Y = \frac{\% \text{Fe}^{3+}}{\% \text{P}_2\text{O}_5 \times \% \text{U}_3\text{O}_8}$ en el concentrado totalmente seco y exento de sulfatos.

Esta ecuación ha sido ajustada por el método de mínimos cuadrados y su representación gráfica se da en la figura 7.

La determinación de la composición del concentrado necesita de otras dos ecuaciones; la primera es que la suma de los tantos por ciento de los tres componentes fundamentales se mantiene en un valor prácticamente constante :

$$\% \text{U}_3\text{O}_8 + \% \text{P}_2\text{O}_5 + \% \text{Fe} = 86,04 \quad (14)$$

La determinación de este valor es el resultado de 100 ensayos y las diferencias encontradas respecto a los valores extremos son inferiores al 3 por ciento de la suma.

La segunda es que la relación $\frac{\% \text{Fe}}{\% \text{P}_2\text{O}_5}$ en el concentrado es exactamen

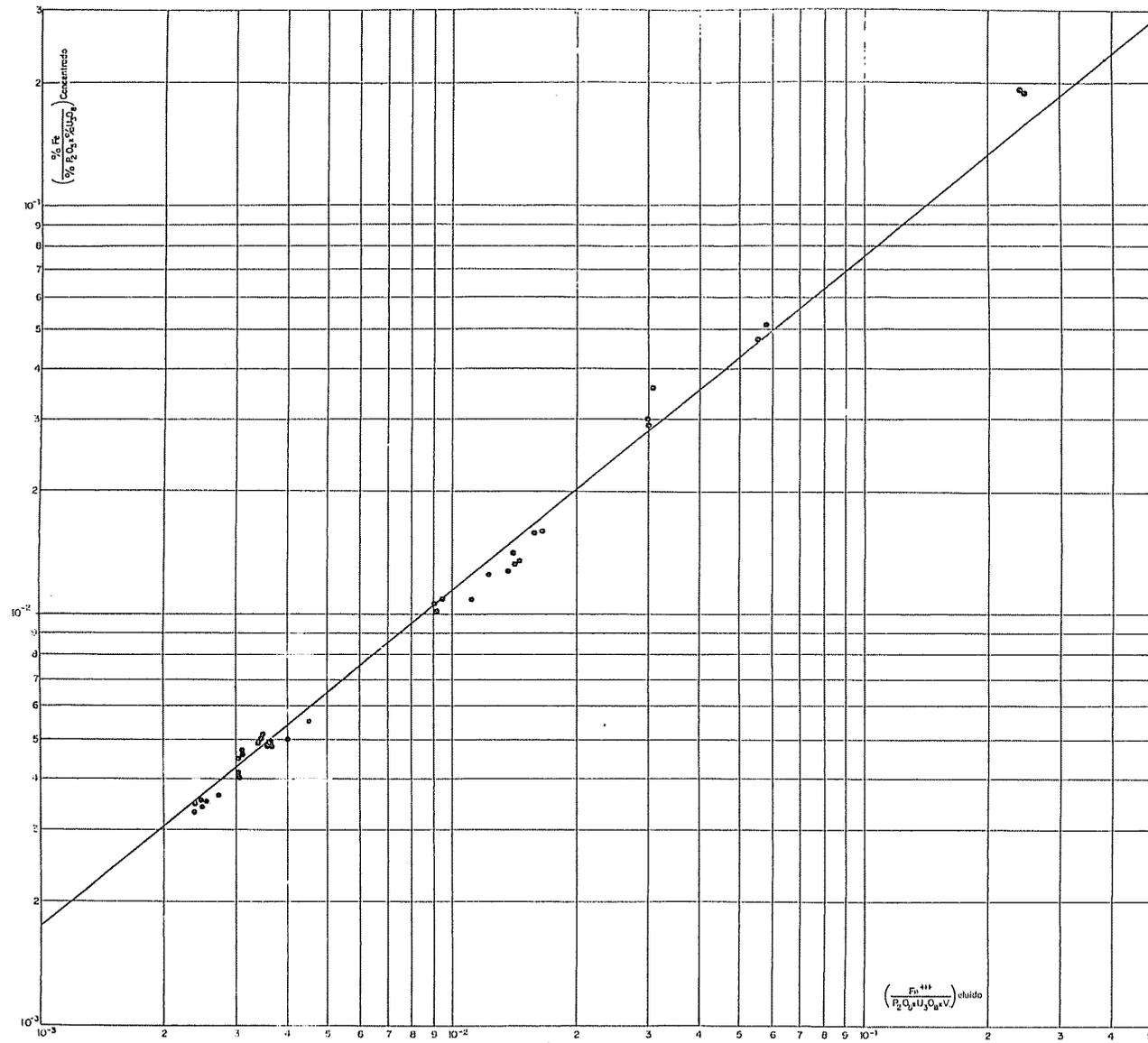


Fig. 7.- Relación entre la composición del eluido y del concentrado.

te la misma que la existente en el eluido entre las concentraciones de Fe^{3+} y P_2O_5 , siempre que la precipitación sea completa. Por tanto, con las ecuaciones (13) y (12) podrá calcularse el % U_3O_8 y con las (13) (14) y (12) los tantos por ciento de Fe^{3+} y P_2O_5 .

En la tabla 3 se dan algunos de los valores obtenidos experimentalmente y los calculados con ayuda de las ecuaciones (11), (12) (13) y (14).

T A B L A 3

$\%$ U_3O_8 obser- vado.	$\%$ U_3O_8 calcu- lado.	$\%$ P_2O_5 obser- vado.	$\%$ P_2O_5 calcu- lado.	$\%$ Fe obser- vado.	$\%$ Fe calcu- lado.
73,5	73,1	8,55	9,37	2,74	3,55
74,3	74,0	10,47	8,33	3,12	3,39
71,5	72,1	6,87	8,37	6,11	5,56
70,5	71,1	9,08	8,20	6,54	5,73
70,3	73,5	9,65	9,49	3,31	3,03
71,2	73,5	8,32	7,79	6,10	4,73
69,9	71,9	6,23	6,57	8,11	7,55

Cada valor observado es la media de al menos cuatro valores, obtenidos a partir de otros tantos eluidos, para una misma disolución de carga. Como puede verse la concordancia es lo suficientemente buena para dar como válidos los resultados predichos. El error medio obtenido en todos los ensayos en cuanto al % de U_3O_8 se refiere es del 2,9 por ciento.

A la vista de los valores obtenidos puede decidirse sobre la posibilidad de efectuar la precipitación directa del eluido para obtener un concentrado que cumpla especificaciones.

Hay que tener en cuenta que el valor aquí obtenido es el mejor que podría obtenerse, y que los resultados que se tendrían en la práctica serían siempre inferiores a estos por la dificultad de conseguir en una instalación de tipo industrial concentrados totalmente exentos de humedad y de sulfatos.

5. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION EN SULFATOS DEL ELUYENTE, EN LA VELOCIDAD DE ELUCION.

Los resultados obtenidos con las correlaciones que nos dan los volúmenes de lecho de eluido a precipitación en función de las características de

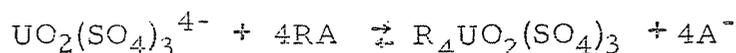
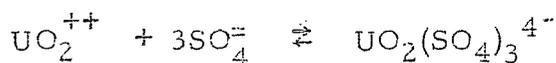
la disolución de carga, tan solo son válidas si el eluyente empleado está exento de sulfatos.

Sin embargo en la práctica no suele ser este el caso, ya que, con objeto de reducir el consumo de nitratos, se utiliza el filtrado de precipitación de uranato para la preparación del nuevo eluyente debido a que su contenido en nitratos es del orden de 0,8-0,9N. El filtrado de precipitación de uranato tiene un contenido variable en iones sulfato debido a que en la resina se fijan cantidades elevadas del mismo bien complejoado con el uranio o como bisulfato libre, dependiendo la cantidad presente de este último del contenido en sulfatos de la disolución de carga y del pH de trabajo.

El efecto producido por la presencia de iones HSO_4^- en el eluyente (ya que a los valores de acidez a que normalmente se trabaja se encuentra en dicha forma más del 95 por ciento de los sulfatos totales presentes), es el de producir un alargamiento de la elución. Las causas que originan esta disminución de la velocidad de elución para uranio no están bien determinadas; puede haber dos causas que la originen: a) disminución de la actividad de los iones nitratos en solución debido a interacciones con los iones sulfato, con lo que se originaría una pérdida de individualidad de los iones eluyentes por las interacciones derivadas del aumento de concentración. Al haber pérdida de movilidad de estos iones, puede haber partes del retículo de la resina difícilmente accesibles debido a razones estéricas, ya que precisamente la selectividad de una resina determinada viene condicionada por el grado de reticulación en gran parte precisamente por razones estéricas.

Un efecto análogo se encuentra cuando la concentración salina del eluyente aumenta por encima de un valor determinado aunque el eluyente sea puro (7).

b) La segunda causa puede ser la misma acción eluyente del ión bisulfato; una de los posibles mecanismos de fijación del uranio en la resina es la formación del complejo sulfúrico en solución seguido de la reacción de intercambio (8):



en la que R representa la parte no activa del cambiador y A^- el ión móvil del grupo funcional.

Aplicando la ley de masas a las anteriores reacciones y como combinación de las dos se obtiene:

$$\frac{\left[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3 \right]_{\text{R}}^{4-}}{\left[\text{SO}_4^{=} \right]_{\text{R}}^2} = k_1 k_2 \left[\text{UO}_2^{++} \right]_{\text{s}} \left[\text{SO}_4^{=} \right]_{\text{s}}$$

Los subíndices S y R se refieren a la disolución y a la resina respectivamente.

La elución del uranio fijado tiene lugar según el mecanismo inverso y en definitiva se llega a la misma expresión anterior. Según esto, a concentración constante de uranio en solución, la cantidad de uranio adsorbido en la resina aumentará al aumentar la concentración de sulfatos en solución, lo que equivale a que la velocidad de desorción del complejo sea menor.

Por ello es interesante ver cual es la disminución en la velocidad de elución en función de la concentración en sulfatos del eluyente, ya que siempre que la velocidad de elución, y por tanto la cantidad de eluyente necesaria para alcanzar una determinada concentración de uranio en el eluido, sea compatible con la capacidad de la sección de precipitación, convendrá trabajar a la máxima concentración posible para aprovechar la mayor parte de los nitratos presentes en el filtrado de precipitación de uranato sin necesidad de purgar para reducir el contenido en sulfatos del nuevo eluyente.

Con este objeto se ha realizado una serie de ensayos con los dos tipos de eluyentes indicados en 3,3, es decir el 0,8N NaNO_3 -0,3N HNO_3 y el 0,6N NaNO_3 -0,5 HNO_3 . En ambos casos la concentración en sulfatos se ajustó a 5, 10, 20, 30, 50, 70 y 90 g/l, añadiendo el sulfato como sulfato sódico.

Todos los ensayos fueron realizados con la misma disolución de carga, cuyas características son las siguientes :

U_3O_8	0,538 g/l
SO_4	15,3 g/l
P_2O_5	0,872 g/l
Fe^{3+}	0,846 g/l

Se mantuvo el mismo criterio que en los ensayos anteriores, es decir establecer el punto de corte de eluido a precipitación en el volumen cuya concentración media no inferior a 1,0 g U_3O_8 /l.

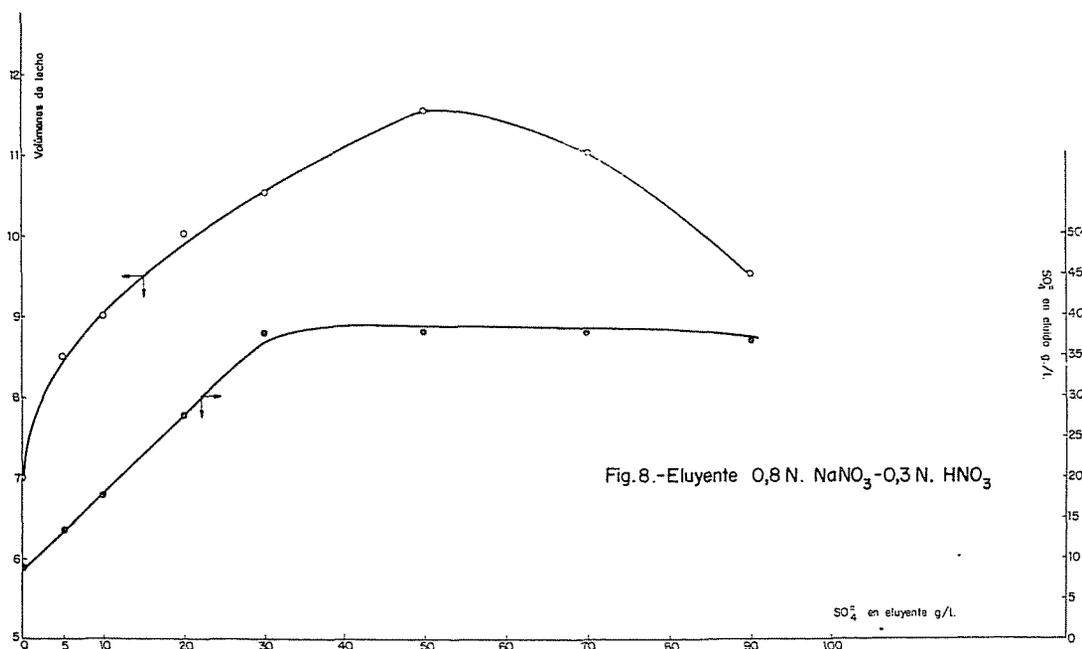
5.1 Eluyente 0,8N NaNO_3 0,3N HNO_3

Los resultados obtenidos se dan en la tabla 4 y figura 8; en este caso se presenta un fenómeno curioso y es que a partir de una concentración en sulfatos del eluyente de 50 g/l la velocidad de elución aumenta en vez de disminuir. Hasta dicha concentración la disminución de velocidad obtenida puede ser explicada por cualquiera de las suposiciones hechas anteriormente, no así los resultados obtenidos para concentraciones superiores de sulfatos.

T A B L A 4

Eluyente		Eluido
SO_4^- g/l	Volumen a ppon volúmenes lech.	SO_4^- g/l
0	7,0	9,01
5	8,5	13,50
10	9,0	17,70
20	10,0	27,60
30	10,5	37,80
50	11,5	37,70
70	11,0	37,70
90	9,5	36,30

Sin embargo, la rama descendente de la curva no tiene interés industrial alguno, ya que según las composiciones en sulfato obtenidas para el eluido a precipitación, nunca podremos obtener un eluido con la concentración superior a los 38 g $\text{SO}_4^-/1$, es decir, no existe acumulación de sulfatos por encima de esta concentración. Ello, puede ser debido a que los sulfatos des-



plazan a los nitratos en su acción eluyente, con lo que la mayor parte de la resina quedará en forma sulfato después de la elución; esto no parece ofrecer inconveniente para la actuación de la resina en ciclos posteriores, ya que según la expresión deducida anteriormente por aplicación de la ley de masas al posible mecanismo de fijación de uranio, al aumentar la concentración en sulfatos de la resina también lo hará la cantidad de uranio fijada.

La disminución de velocidad de elución provocada por los sulfatos es aproximadamente de 0,5 volúmenes por cada 5 g $\text{SO}_4^-/1$ en el eluyente, a partir de esta concentración; con ayuda de la gráfica 8 y la correlación dada en 3.3 puede estimarse con bastante aproximación el volumen de eluyente necesario según el contenido en sulfatos del mismo.

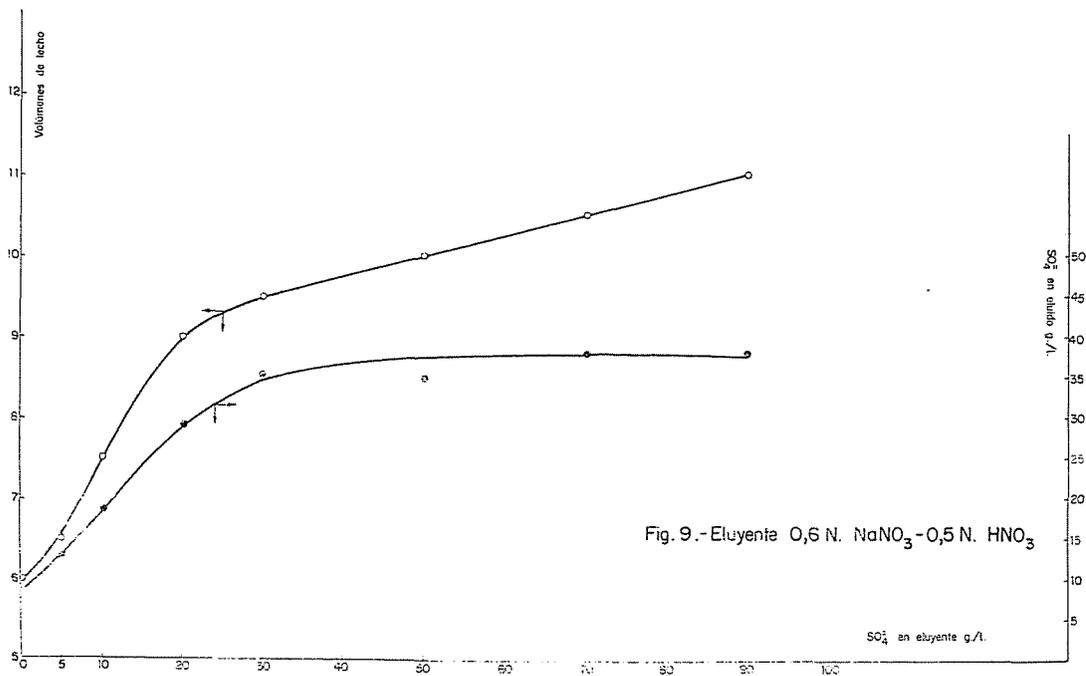
5.2 Eluyente 0,6N NaNO_3 -0,5N HNO_3

Los resultados obtenidos se dan en la tabla 5 y fig. 9.

En este caso no se presenta máximo alguno en la curva, siguiendo una marcha de acuerdo con las suposiciones hechas anteriormente. Tampoco acumulación de sulfatos en el eluido por encima de 38 g/l, siendo este el límite máximo que nos encontraremos en la práctica. El empleo simultáneo de la gráfica 9 con la correlación obtenida en 3.3 nos proporcionará la información suficiente para decidir sobre la composición más adecuada del eluyente.

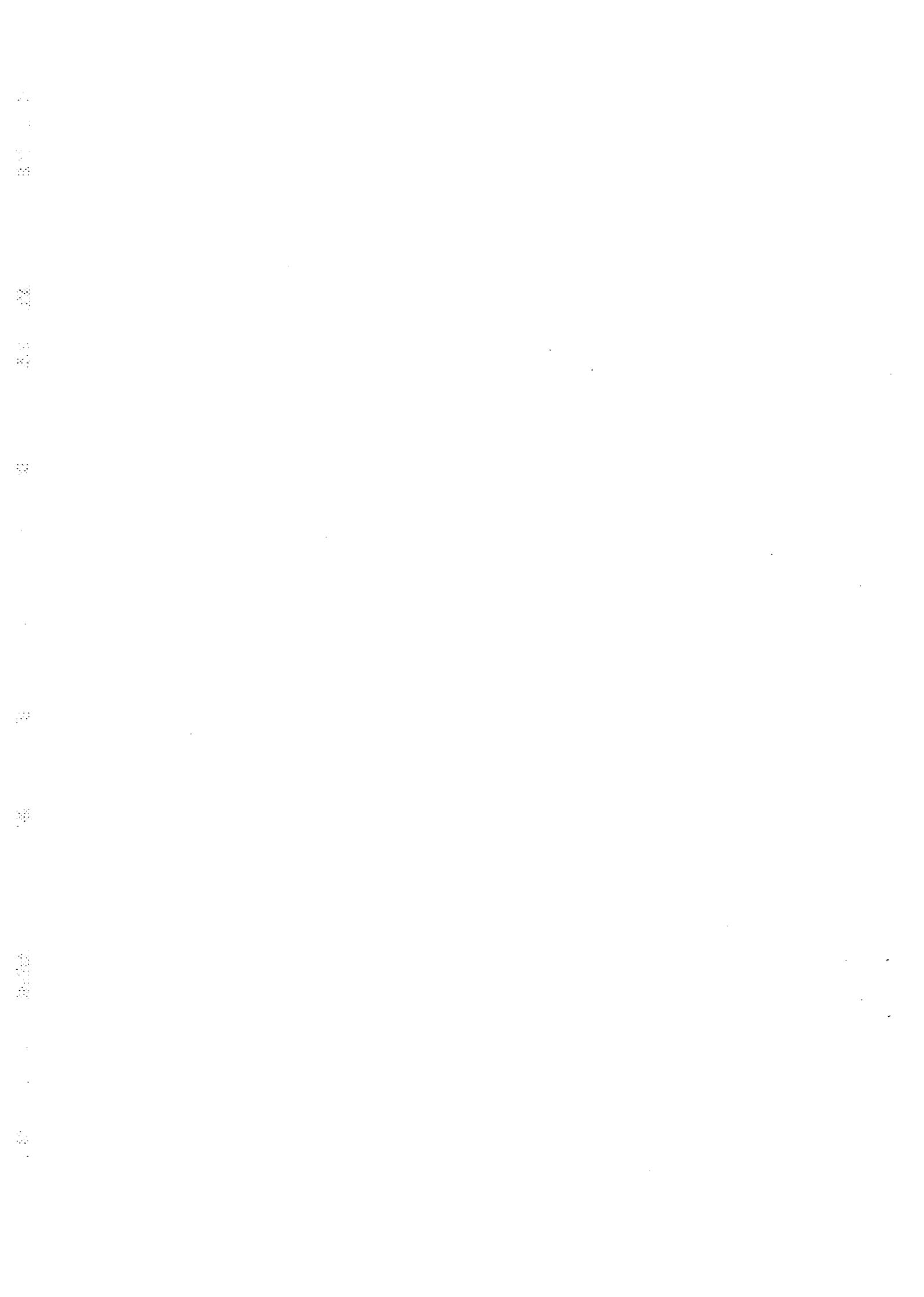
T A B L A 5

Eluyente		Eluido	
$\text{SO}_4^{=}$ g/l	Volumen a ppcon vol. lecho	$\text{SO}_4^{=}$ g/l	
0	6,0	8,81	
5	6,5	13,30	
10	7,5	18,60	
20	9,0	29,00	
30	9,5	35,30	
50	10,0	35,60	
70	10,5	38,20	
90	11,0	38,00	



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

1. Y. Marcus. Conferencia de Ginebra P/1605 (1958)
2. J. Estrada. Tesis Doctoral. Universidad de Madrid (1961).
3. G. W. Lower. Atomic Energy Commission. Report AECD-4113.
4. T. V. Arden, R. Humphids y J. A. Lewis. Journal of Applied Chem. Marzo (1958).
5. C. J. Rodden. Analytical Chemistry of the Manhathan Project. .
Mc.Graw-Hill Co. Inc. New York (1950).
6. A. Uriarte y J. Estrada. Junta de Energía Nuclear. Comunicación
privada (1959).
7. B. López Pérez. Tesis Doctoral. Universidad de Madrid (1959).
8. T. V. Arden y G. A. Wood. Journal Chem. Soc. 6 1956.



J. E. N. 106-DMa/I 14

Junta de Energía Nuclear, División de Materiales, Madrid

"Tratamiento de disoluciones de lixiviación de minerales de uranio en presencia de fosfatos.

Comportamiento en las etapas de ajuste de pH, cambio de Ion y precipitación de concentrados".

ESTRADA AGUILAR, J. y URIARTE HUEDA, A. (1962) 29 pp. 5 tabs. 9 figs. 8 refs.

Se estudia la recuperación de uranio de disoluciones procedentes de la lixiviación de minerales de uranio-fosfato. Se ha intentado establecer una relación entre las características de estas disoluciones y los resultados obtenidos en las distintas etapas del proceso con resultado satisfactorio. Las correlaciones determinadas permiten conocer los datos considerados de interés en las etapas de Ajuste de pH (contenido en sólidos de la disolución ajustada

J. E. N. 106-DMa/I 14

Junta de Energía Nuclear, División de Materiales, Madrid

"Tratamiento de disoluciones de lixiviación de minerales de uranio en presencia de fosfatos.

Comportamiento en las etapas de ajuste de pH, cambio de Ion y precipitación de concentrados".

ESTRADA AGUILAR, J. y URIARTE HUEDA, A. (1962) 29 pp. 5 tabs. 9 figs. 8 refs.

Se estudia la recuperación de uranio de disoluciones procedentes de la lixiviación de minerales de uranio-fosfato. Se ha intentado establecer una relación entre las características de estas disoluciones y los resultados obtenidos en las distintas etapas del proceso con resultado satisfactorio. Las correlaciones determinadas permiten conocer los datos considerados de interés en las etapas de Ajuste de pH (contenido en sólidos de la disolución ajustada

J. E. N. 106-DMa/I 14

Junta de Energía Nuclear, División de Materiales, Madrid

"Tratamiento de disoluciones de lixiviación de minerales de uranio en presencia de fosfatos.

Comportamiento en las etapas de ajuste de pH, cambio de Ion y precipitación de concentrados".

ESTRADA AGUILAR, J. y URIARTE HUEDA, A. (1962) 29 pp. 5 tabs. 9 figs. 8 refs.

Se estudia la recuperación de uranio de disoluciones procedentes de la lixiviación de minerales de uranio-fosfato. Se ha intentado establecer una relación entre las características de estas disoluciones y los resultados obtenidos en las distintas etapas del proceso con resultado satisfactorio. Las correlaciones determinadas permiten conocer los datos considerados de interés en las etapas de Ajuste de pH (contenido en sólidos de la disolución ajustada

J. E. N. 106-DMa/I 14

Junta de Energía Nuclear, División de Materiales, Madrid

"Tratamiento de disoluciones de lixiviación de minerales de uranio en presencia de fosfatos.

Comportamiento en las etapas de ajuste de pH, cambio de Ion y precipitación de concentrados".

ESTRADA AGUILAR, J. y URIARTE HUEDA, A. (1962) 29 pp. 5 tabs. 9 figs. 8 refs.

Se estudia la recuperación de uranio de disoluciones procedentes de la lixiviación de minerales de uranio-fosfato. Se ha intentado establecer una relación entre las características de estas disoluciones y los resultados obtenidos en las distintas etapas del proceso con resultado satisfactorio. Las correlaciones determinadas permiten conocer los datos considerados de interés en las etapas de Ajuste pH (contenido en sólidos de la disolución ajustada

y Recuperación de uranio), Cambio de lón (capacidad de carga para uranio de la resina, eluyente más adecuado, velocidad de elución y concentración de uranio en el eluido) y precipitación de concentrados (composición del concentrado obtenido realizando la precipitación directa del eluido) y son válidos dentro de un intervalo de concentraciones de 0,35-0,60 g U_3O_8/l . Asimismo, se estudia la influencia de la presencia de sulfatos a distintas concentraciones en eluyentes 1,1N NO_3^- . Con los resultados predichos con estas correlaciones pueden obtenerse con suficiente exactitud las condiciones de trabajo en las distintas etapas del proceso de recuperación de uranio sin necesidad de recurrir a ensayos previos.

y Recuperación de uranio), Cambio de lón (capacidad de carga para uranio de la resina, eluyente más adecuado, velocidad de elución y concentración de uranio en el eluido) y precipitación de concentrados (composición del concentrado obtenido realizando la precipitación directa del eluido) y son válidos dentro de un intervalo de concentraciones de 0,35-0,60 g U_3O_8/l . Asimismo, se estudia la influencia de la presencia de sulfatos a distintas concentraciones en eluyentes 1,1N NO_3^- . Con los resultados predichos con estas correlaciones pueden obtenerse con suficiente exactitud las condiciones de trabajo en las distintas etapas del proceso de recuperación de uranio sin necesidad de recurrir a ensayos previos.

y Recuperación de uranio), Cambio de lón (capacidad de carga para uranio de la resina, eluyente más adecuado, velocidad de elución y concentración de uranio en el eluido) y precipitación de concentrados (composición del concentrado obtenido realizando la precipitación directa del eluido) y son válidos dentro de un intervalo de concentraciones de 0,35-0,60 g U_3O_8/l . Asimismo, se estudia la influencia de la presencia de sulfatos a distintas concentraciones en eluyentes 1,1N NO_3^- . Con los resultados predichos con estas correlaciones pueden obtenerse con suficiente exactitud las condiciones de trabajo en las distintas etapas del proceso de recuperación de uranio sin necesidad de recurrir a ensayos previos.

y Recuperación de uranio), Cambio de lón (capacidad de carga para uranio de la resina, eluyente más adecuado, velocidad de elución y concentración de uranio en el eluido) y precipitación de concentrados (composición del concentrado obtenido realizando la precipitación directa del eluido) y son válidos dentro de un intervalo de concentraciones de 0,35-0,60 g U_3O_8/l . Asimismo, se estudia la influencia de la presencia de sulfatos a distintas concentraciones en eluyentes 1,1N NO_3^- . Con los resultados predichos con estas correlaciones pueden obtenerse con suficiente exactitud las condiciones de trabajo en las distintas etapas del proceso de recuperación de uranio sin necesidad de recurrir a ensayos previos.