

R. 7.6.

BR7801526

IMS-mf--4276

ESTUDOS DE PROCESSOS QUÍMICOS DE TRATAMENTO
DO PIROCLORO URANÍFERO DE ARAXÁ

Hertz F. Batista
Maurílio D. Fernandes

COMPANHIA BRASILEIRA DE TECNOLOGIA NUCLEAR

INSTITUTO DE PESQUISAS RADIOATIVAS

Cidade Universitária - Pampulha

BELO HORIZONTE - BRASIL

ESTUDOS DE PROCESSOS QUÍMICOS DE TRATAMENTO

DO PIROCLORO URANÍFERO DE ARAXÁ

ESTUDOS DE PROCESSOS QUÍMICOS DE TRATAMENTO

DO PIROCLORO URANÍFERO DE ARAXÁ

Hertz F. Batista

Maurílio D. Fernandes

SINOPSE

Foram estudados processos de tratamento dos concentrados de pirocloro uranífero de Araxá (MG), visando extração dos elementos urânio, tório e terras raras, além de recuperação do pentóxido de nióbio.

Tendo-se em vista que o urânio encontra-se associado à rede do pirocloro, sua extração exige abertura química da rede cristalina.

O processo desenvolvido consta, basicamente, de uma abertura do mineral por digestão sulfúrica (H_2SO_4 : concentrado), solubilização do urânio, tório e terras raras através de lixiviação aquosa, seguindo-se a extração do nióbio como niobatos de sódio ou potássio. A recuperação do urânio, tório e terras raras pode ser efetuada por processos clássicos, tais como, precipitações seletivas ou extrações com solventes.

Os estudos foram efetuados apenas em escala de laboratório, o que não permitiu estabelecimento de condições definitivas para o processo, nem definição de sua exequibilidade técnica e econômica.

INTRODUÇÃO

A antiga Divisão de Matérias Primas do Instituto de Pesquisas Radioativas realizou, no período 1965/1969, extenso trabalho de prospecção geológica na chaminé alcalina de Araxá, comprovando a existência de urânio associado a pirocloro, a terras raras (monazita) e sob forma de autunita, constituindo uma reserva de mais de 6.000 toneladas de U_3O_8 , conforme mostrado no quadro 1 (ref. 1).

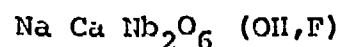
Quadro 1 : Reservas geológicas de U_3O_8 no Barreiro - ARAXÁ

TIPO DE MINERALIZAÇÃO	MINÉRIO RESERVA MEDIDA (TON.)	TEOR MÉDIO % U_3O_8	RESERVA MEDIDA DE U_3O_8 (TON.)
URÂNIO ASSOCIADO AO PIROCLORO	11.955.206	0,0462	5.527
URÂNIO ASSOCIADO A TERRAS RARAS	698.139	0,0639	446
URÂNIO SOB FORMA DE AUTUNITA	171.600	0,1153	198
TOTAL	12.824.945	0,0481	6.171

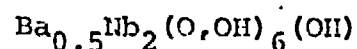
A presença de teores de urânio, variando de 150 a 200 ppm de U_3O_8 , no extenso depósito de fosfato do Barreiro, atualmente explorado pela ARAFERTIL, constitui um outro tipo de associação, do qual o urânio poderá vir a ser recuperado como sub-produto. Os estudos nessa área foram desenvolvidos pela própria C.N.E.N., através de seu Departamento de Exploração Mineral.

Na região estudada pelo Instituto de Pesquisas Radioativas, a maior parte do urânio encontra-se associada ao pirocloro, motivo pelo qual foram efetuados estudos visando a recuperação econômica do urânio contido.

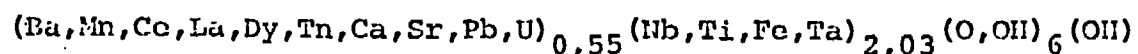
A fórmula química do pirocloro comum é:



O pirocloro de Araxá, entretanto, é uma espécie mineral definida, conhecida pelo nome de PANDAÍTA, na qual o sódio e o cálcio acham-se ausentes, tendo sido parcialmente substituídos pelo bário. De acordo com estudos de Jaffe e Selchow (Mineralogia do Depósito de Nióbio de Araxá), a fórmula química da pandaíta, deduzida da análise, indica que sua rede cristalina é defeituosa, com somente 27% das posições disponíveis para o cátion Ba efetivamente ocupadas. A neutralidade elétrica é restabelecida pela substituição do oxigênio (O^{2-}) por hidroxilas (OH^-). Assim, a fórmula simplificada verdadeira da pandaíta é:



Em vista de diversas substituições em ambas as posições a fórmula real é:



Estudos preliminares indicaram que uma parte do urânio existente no minério de nióbio (20 a 40%) não se acha

diretamente associada aos grãos do pirocloro, podendo mesmo ser solubilizada em soluções sulfúricas diluídas. Esta fração deve ser proveniente de intemperismo sobre o pirocloro ou constituinte de outros minerais contendo pequenos teores de urânio. A parte restante do urânio (60 a 80%) encontra-se ligada a rede cristalina do pirocloro, de modo que, os concentrados de minérios, obtidos através de métodos clássicos (basicamente flutuação), chegam a conter mais de 1% de U_3O_8 , embora, em média, este valor deva ser de 0,5% em U_3O_8 . Tendo-se em vista que os processos de concentração física do minério não permitem recuperações superiores a 70 - 75% do pirocloro contido, conclui-se que apenas cerca de 50% do urânio existente no depósito de pirocloro uranífero pode vir a ser recuperado nos concentrados (ref. 1).

O objetivo básico do presente trabalho consistiu no desenvolvimento de processos químicos para o tratamento de concentrados de pirocloro uranífero de Araxá, que permitissem a extração e recuperação do urânio, tório, terras raras e nióbio.

A maior parte deste trabalho foi levada a efeito com um concentrado de pirocloro uranífero produzido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (C.B.M.M.), a partir de minério extraído da área estudada pelo I.P.R.. A análise química deste concentrado, obtida em sua maior parte por técnicas de Raios-X, é dada a seguir:

%

Nb ₂ O ₅	54,70
BaO	11,20
Fe ₂ O ₃	3,10
TiO ₂	3,20
(TR) ₂ O ₃	5,60
PbO	0,75
ThO ₂	2,40
U ₃ O ₈	0,21
SiO ₂	11,00
Al ₂ O ₃	0,20
P.F.	7,78

Granulometria: 100% abaixo de 150 meshes

6

ABERTURA QUÍMICA DO CONCENTRADO DE PIROCLORO

O pirocloro apresenta uma estrutura cristalina de grande estabilidade. Sua abertura, por processos químicos, foi tentada ao longo das seguintes linhas de ataque:

- 1) Ácido sulfúrico;
 - 1.1) Em solução a frio.
 - 1.2) Em solução a quente.
 - 1.3) Concentrado.
- 2) Bissulfatos de potássio e de sódio;
- 3) Hidróxidos de potássio e de sódio;
- 4) Ácido oxálico;
- 5) Ácido tartárico;
- 6) Água-régia;
- 7) Cloretos de sódio e de potássio;
- 8) Sulfatos de alumínio e ferro;
- 9) Ácido clorídrico (em autoclave);
- 10) Tetra-cloreto de carbono (em autoclave);
- 11) Ácido fluorídrico;
- 12) Fluorita e fluoreto de sódio;
- 13) Carvão e carbonato de cálcio.

Entre as linhas estudadas, a abertura pelo ácido sulfúrico concentrado mostrou-se como a mais eficiente e econômica, quanto as extrações subsequentes de urânio, tório e nióbio, tendo sido otimizada sob os aspectos: proporção ácido sulfúrico/minério, temperaturas e tempos de ataques. Uma abertura completa da rede cristalina pode ser obtida conduzindo-se o ataque nas seguintes condições:

- Relação (em peso) de 1,2 partes de ácido sulfúrico para 1 parte de concentrado de pirocloro;
- Agitação de aquecimento da massa a 110 - 115°C, durante cerca de duas horas, seguindo-se aquecimento estático a 150°C por mais duas horas.

O ataque sulfúrico dá origem a formação dos seguintes principais compostos (ref. 2 e 3):

- a) Oxi-sulfatos de nióbio: $Nb_2O_4SO_4$, $Nb_2O_3(SO_4)_2$ e $Nb_2O_2(SO_4)_3$
- b) Oxi-sulfato de titânio: $TiOSO_4$
- c) Sulfato de bário: $BaSO_4$
- d) Sulfato de chumbo: $PbSO_4$
- e) Sulfato de uranila: UO_2SO_4
- f) Sulfato de tório: $Th(SO_4)_2$
- g) Sulfato de T.R.: $TR_2(SO_4)_3$
- h) Sulfato férrico: $Fe_2(SO_4)_3$
- i) Sulfato de alumínio: $Al_2(SO_4)_3$

A retomada da massa proveniente deste ataque, em volume conveniente de água (e sob agitação), permite solubilização praticamente completa dos sulfatos de uranila, tório, terras raras, ferro e alumínio.

Na figura 1, é apresentado um fluxograma esquemático do ataque de abertura, conforme descrito.

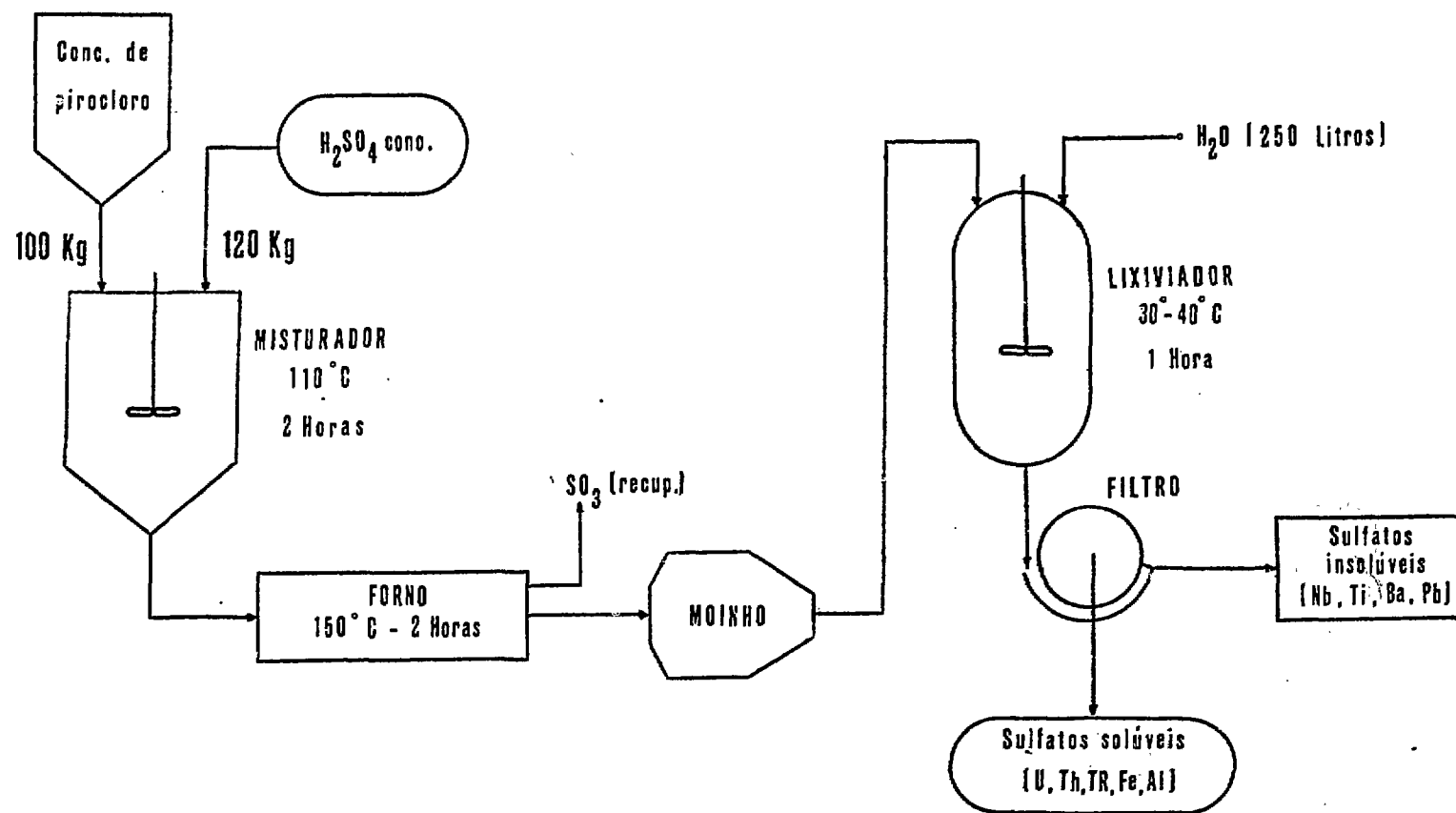


Fig.1 - Ataque de abertura

RECUPERAÇÃO DO URÂNIO, TÓRIO E TERRAS RARAS

A separação dos constituintes da solução obtida na primeira etapa pode ser efetuada por processos clássicos, tais como, extrações por solventes, resinas (trocas iônicas) ou precipitações seletivas.

A principal linha pesquisada nesta fase do trabalho consistiu em processos de precipitação seletiva dos principais componentes (Ref. 3 e 4).

Na Figura 2 são apresentadas as condições e a sequência do principal processo estudado, que permite a separação e recuperação do urânio, tório e terras raras, respectivamente nas formas de uranato de sódio, hidróxido de tório e sulfato duplo de sódio e terras raras.

O uranato obtido por este processo contém 60 - 65% de urânio, representando uma eficiência de recuperação da ordem de 90%.

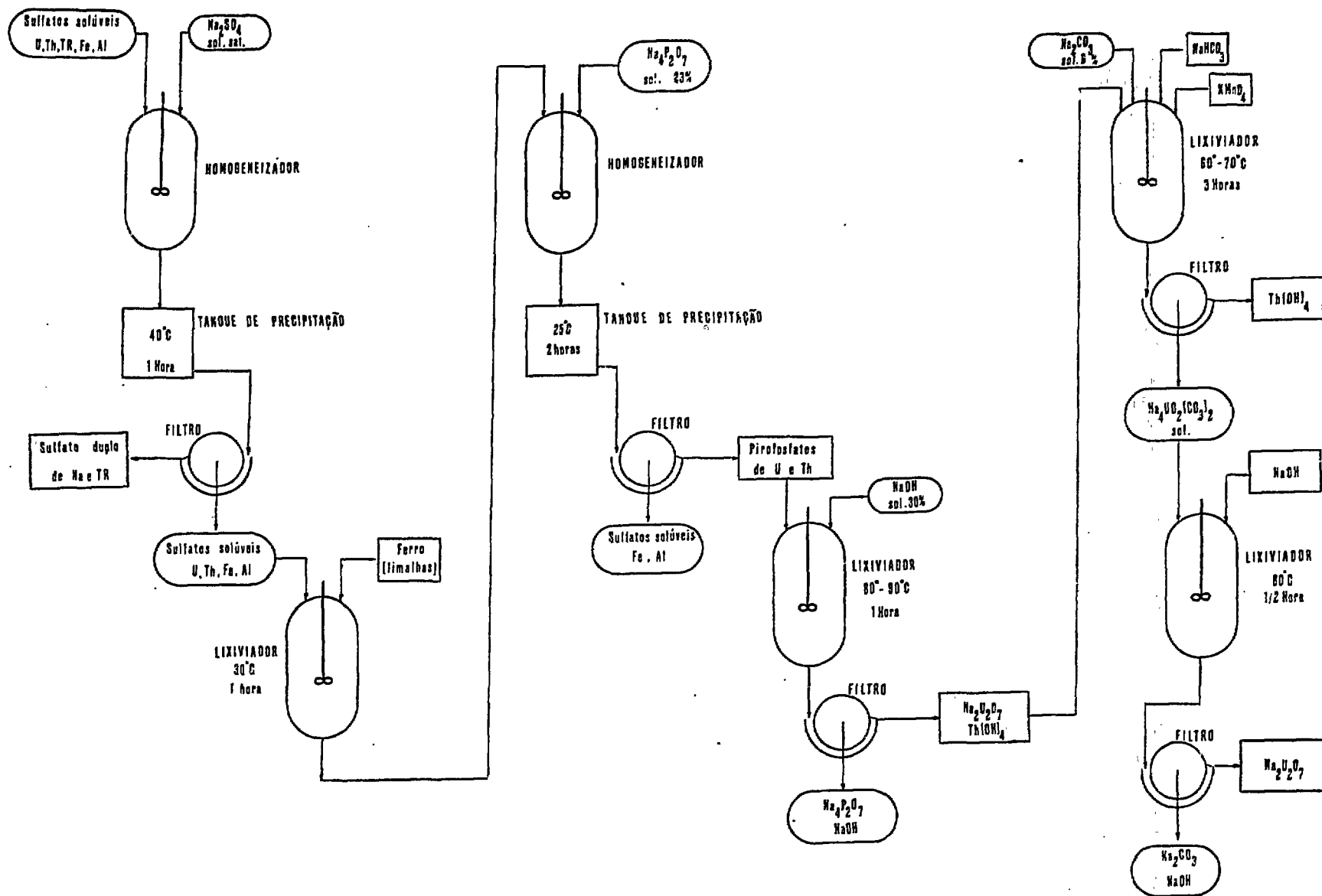


Fig.2 - PROCESSO DE SEPARAÇÃO E RECUPERAÇÃO DE URÂNIO, TÓRIO E TERRAS RARAS

EXTRAÇÃO E RECUPERAÇÃO DO NIÓBIO

Em vista do alto teor de nióbio no material estudado, a recuperação deste elemento (em forma comercial) pode ser considerada como responsável por toda a economia do processo. Portanto, foi dada atenção especial ao tratamento do resíduo insolúvel proveniente da digestão sulfúrica inicial, visando a produção de pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) de pureza comercial.

O resíduo do ataque ácido é constituído, basicamente, de oxi-sulfatos de nióbio, sulfato de bário, sulfato de chumbo, oxi-sulfato de titânio e sílica. Os oxi-sulfatos de nióbio são, até certo ponto, instáveis, decompondo-se gradativamente em água, produzindo ácido sulfúrico e pentóxido de nióbio hidratado. Por sucessivas lavagens do resíduo (lixiviações aquosas, a quente) é possível converter-se os oxi-sulfatos de nióbio em pentóxido de nióbio hidratado (altamente reativo), com perda de todo o SO_4 sob forma de ácido sulfúrico.

Visando a separação do nióbio contido no resíduo da digestão sulfúrica inicial, foi estudada a sua solubilização seletiva e quantitativa, através dos seguintes processos (Ref. 2, 3 e 5):

- a) Extração por peróxido de hidrogênio;
- b) Extração por aminas alifáticas;
- c) Extração por carbonatos;
- d) Extração por hidróxido de potássio;
- e) Extração por hidróxido de sódio.

Os melhores resultados (sob aspectos técnicos e econômicos) foram obtidos por lixiviações alcalinas

(hidróxidos de sódio e de potássio) que conduzem a formação de compostos solúveis em água, os chamados niobatos de sódio e de potássio (Ref. 5). Após separação das impurezas insolúveis por filtração, os niobatos de sódio ou potássio podem ser quebrados, reprecipitando-se o nióbio sob forma de pentóxido (Nb_2O_5) ou sob forma de outro niobato insolúvel, como o de cálcio ou bário.

Foram desenvolvidas e otimizadas quatro linhas de processos que conduzem a obtenção de pentóxido de nióbio de diferentes graus de pureza, com rendimentos da ordem de 95% em recuperação de nióbio. A principal impureza que acompanha o nióbio é o titânio, cujo teor no produto final pode variar de 0,2 a 4% (em TiO_2). Por sua vez, o teor de Nb_2O_5 permanece entre 96 a 99,8%.

Nas figuras 3, 4, 5 e 6 acham-se esquematizados os processos de recuperação do nióbio, a partir do resíduo insolúvel proveniente do ataque sulfúrico.

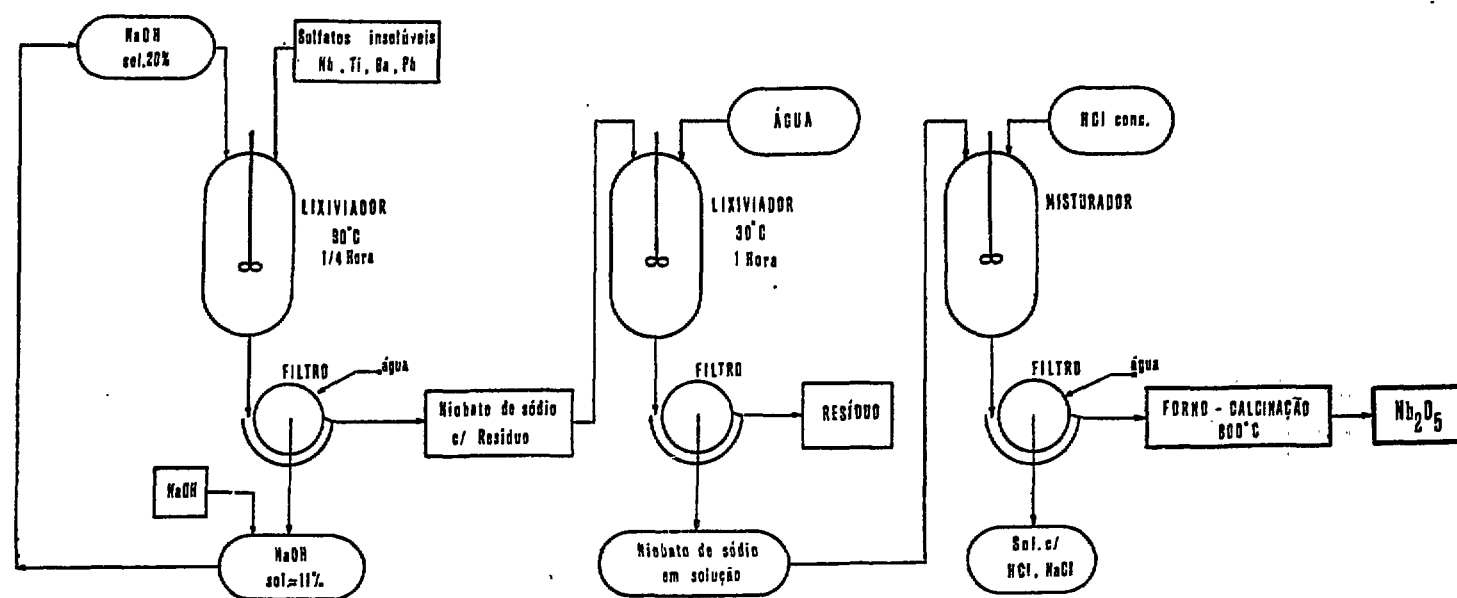


Fig.3 - RECUPERAÇÃO DE NÍOBIO (1º PROCESSO)

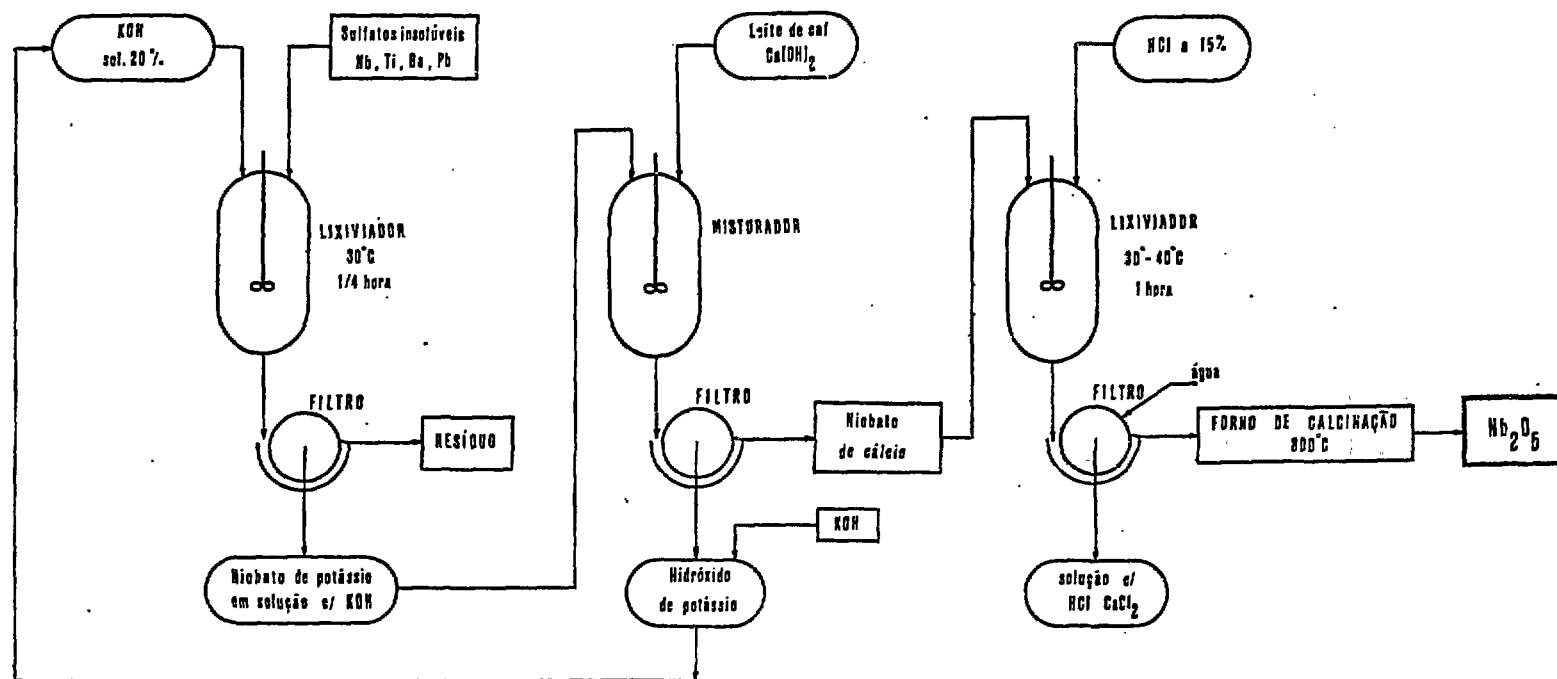


Fig.4 - RECUPERAÇÃO DE NÍÓBIO (2º PROCESSO)

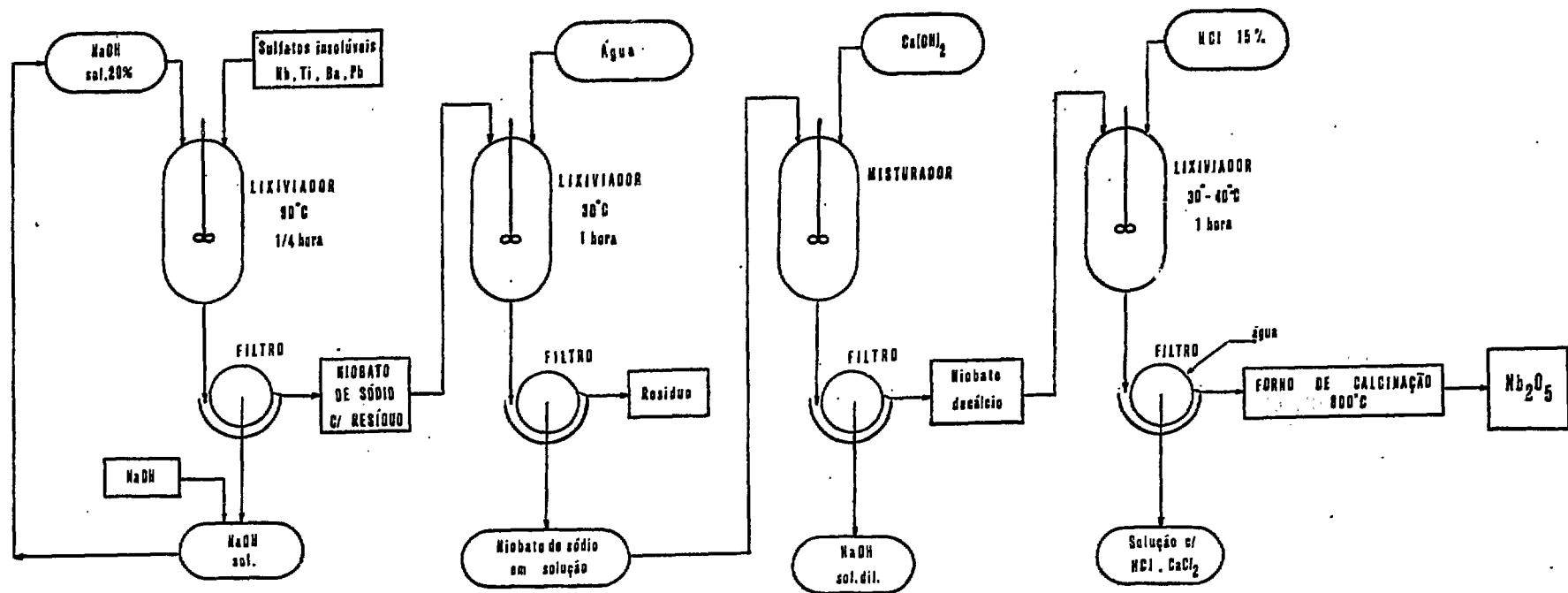


Fig.5 - RECUPERAÇÃO DE NÍÓBIO (3º PROCESSO)

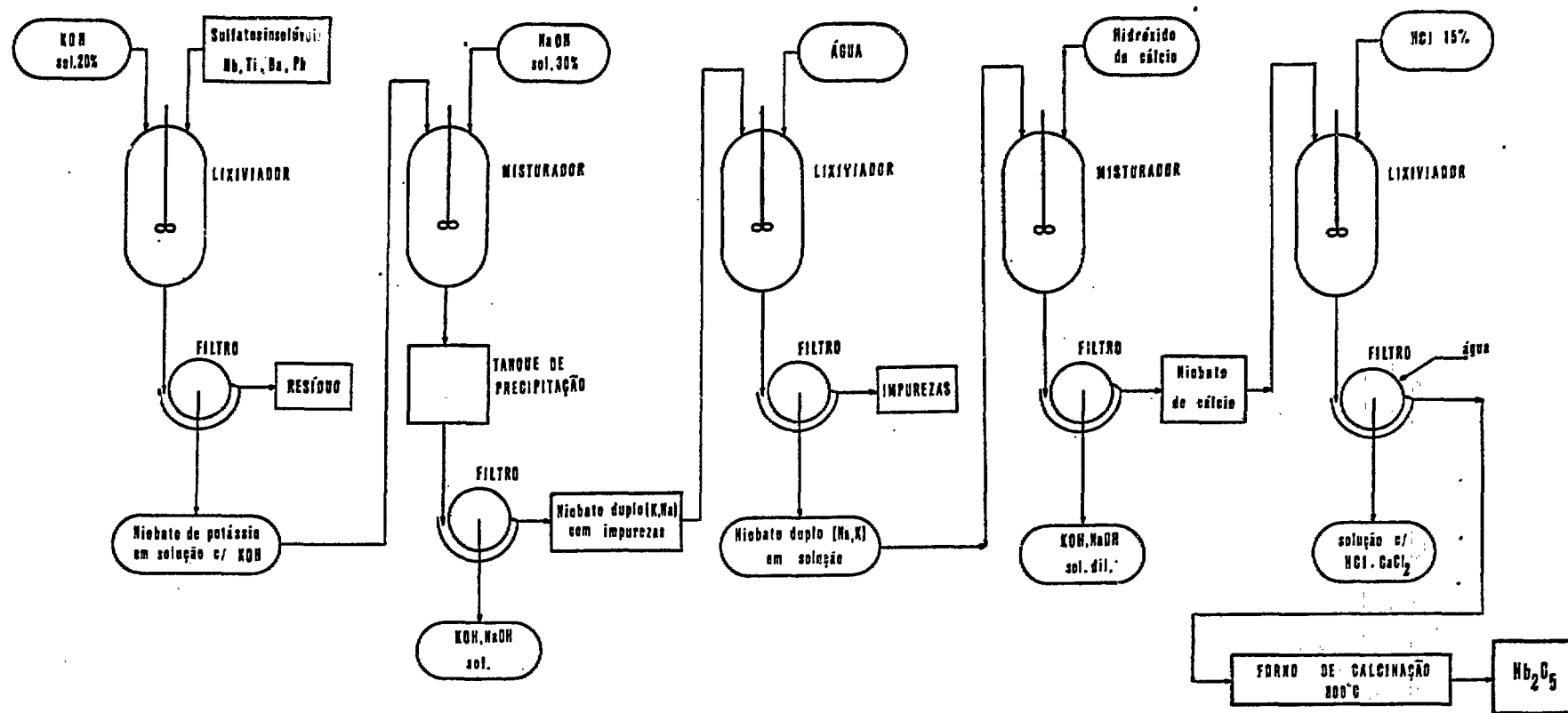


Fig. 6 - RECUPERAÇÃO DE NÍOBIO (4º PROCESSO)

CONSIDERAÇÕES ECONÔMICAS

Os processos descritos foram estudados e desenvolvidos apenas em escala de laboratório, o que não permite o levantamento de todos os dados para uma estimativa econômica. Entretanto, uma idéia aproximada de custo dos processos pode ser obtida, com as seguintes considerações (Ref. 6 e 7):

1º - O custo do processo de concentração física efetuado pela Cia. Brasileira de Metalurgia e Mineração (C.B.M.M.) é estimado em US\$ 0,40 por libra de concentrado de pirocloro obtido. Admitindo-se uma recuperação de 95% do nióbio contido neste concentrado, o custo de concentração física representa cerca de 76 centavos de dólar por libra de Nb_2O_5 obtido no processo;

2º - Tomando-se como linha básica a do processo de recuperação de nióbio que usa extração pelo hidróxido de sódio e precipitação pelo hidróxido de cálcio, o custo dos reagentes empregados (H_2SO_4 , NaOH, $Ca(OH)_2$ e HCl), em base nos consumos determinados em laboratório, representa Cr\$. 1,75 por quilo de concentrado de pirocloro tratado. Admitindo-se uma recuperação de 95% do nióbio, o custo de reagentes, por libra é de Nb_2O_5 produzido será, pois:

$$\frac{1,75}{0,55 \times 0,95 \times 2,2} = 1,52 \text{ Cr\$/lb } Nb_2O_5$$

o que equivale a 23 centavos de dólar por libra de Nb_2O_5 produzido (considerado 6,64 Cr\$/US\$ junho-1974);

3º - Admitindo-se, simplificadamente, que uma instalação para o tratamento de 12.000 toneladas/ano (40 ton/dia) de concentrado de pirocloro custe US\$ 1.000.000,00, a ser amortizado em três anos, ter-se-á:

Custo de Capital = 3 centavos de dólar/lb de Nb_2O_5

49 - Admitindo-se um custo de administração, manutenção, energia etc., de CR\$ 150.000,00/mes, aos níveis de produção supostos no item anterior, haverá uma incidência de cerca de 2 centavos de dólar por libra de Nb_2O_5 produzido.

Numa apreciação global do processo, devem ser deduzidas do custo de produção, as seguintes parcelas:

- | | |
|---|----------------------------------|
| a) Custo de um processo de limpeza do concentrado de pirocloro, atualmente empregado, visando a remoção de impurezas, notadamente enxofre e fósforo, estimado em: | 8 ct/lb Nb_2O_5 |
| b) Valores estimados para o URÂNIO E TÓRIO, recuperados como sub-produtos, deduzidos os custos de sua produção: | 5 ct/lb Nb_2O_5 |
| c) Custo do urânio devolvido a C.N.E.N., por compra no mercado internacional, para suprir sua exportação no concentrado pirocloro: | 4 ct/lb Nb_2O_5 |
| | <hr/> |
| TOTAL: | 17 ct/lb Nb_2O_5 |

No balanço geral de custos, tem-se, portanto:

1) Custos diretos do processo:

a) Concentração física:	76 centavos dólar/libra
b) Reagentes:	23 centavos dólar/libra
c) Capital:	3 centavos dólar/libra
d) Manutenção, energia, etc.:	2 centavos dólar/libra

TOTAL: 104 centavos dólar/libra Nb_2O_5

2) Deduções: 17 centavos dólar/libra Nb_2O_5

Custo real: 87 centavos dólar/libra Nb_2O_5

O preço estabelecido no mercado para os concentrados de pirocloro varia entre 90 a 98 centavos de dólar por libra de Nb_2O_5 contido, não computando, entretanto, o maior valor comercial que um produto de elevada pureza (98% em Nb_2O_5) deveria alcançar.

Esta análise, embora superficial, permite prever que a aplicação do processo químico de tratamento do concentrado de pirocloro, conforme descrito no presente trabalho, poderá conduzir a separação e recuperação do urânio, tório, terras raras e nióbio, economicamente.

CONCLUSÕES

O presente trabalho permitiu o estabelecimento de processos químicos para o tratamento de concentrados de pirocloro de Araxá (MG), que conduzem a recuperação de mais de 95% do nióbio contido, fornecendo um produto de boa pureza técnica, além de permitir a recuperação, como sub-produtos, de outros elementos associados ao pirocloro, notadamente urânio e tório.

Dentre os quatro processos desenvolvidos, o que apresenta maiores possibilidades técnicas e econômicas de uso industrial é o que emprega hidróxido de sódio (solução) para a extração de nióbio do resíduo proveniente de um primeiro ataque sulfúrico, seguindo-se a precipitação do nióbio como niobato de cálcio, posteriormente tratado por solução clorídrica. Tal processo mostra-se operacionalmente simples e leva a um produto final contendo 97 - 98% de Nb_2O_5 e cerca de 2% de TiO_2 .

Os estudos foram efetuados apenas em escala de laboratório, o que não permite o estabelecimento de condições definitivas para o processo, nem definição de sua exequibilidade técnica e econômica. Entretanto, uma análise superficial e simplificada deste processo permite prever que sua aplicação poderá ser econômica. O levantamento de todos os dados para uma perfeita avaliação econômica somente poderá ser obtido em instalação piloto.

REFERÊNCIAS

- (1) - Castro, L. O. e Souza, J. M. - Estudo da Mineralização de urânio e terras raras associada ao nióbio de Araxá (MG) - Publ. Instituto de Pesquisas Radioativas - B. Horizonte - 1970.
- (2) - Land, J. E. & Caldas, J. R. - The Niobium (V) Sulfato Species - Journal of Less Common Metals - Vol. 13, nº 2 - 1967.
- (3) - Pascal, Paul - Nouveau Traité de Chimie Minerale - Tomes VII, XII e XV - Masson et Cie, Editeurs - Paris - 1958.
- (4) - Mouret, P. & Pagny, P. - Method for Chemical Processing of Low-Grade Uranium Ores - Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy - Genebra - Agosto/1955.
- (5) - Fairbrother, F. - The Chemistry of Niobium and Tantalum - Elsevier Publishing Company - London/New York - 1967.
- (6) - Esteves Filho, M. - Tratamento da Pandaita de Araxá - Publicado p/ Instituto de Pesquisas Radioativas - B. Horizonte - 1969.
- (7) - Griffith, R. F. - Columbium - Mineral Facts and Problems Bureau of Mines - Bulltin 650 - 1970.

jeho.