

RECUPERAÇÃO DE URÂNIO DO FILTRADO DA UNIDADE EXPERIMENTAL DE TRICARBONATO DE AMÔNIO E URÂNIO PRODUZIDO A PARTIR DO NITRATO DE URÂNIO

E. F. U. DE CARVALHO, M. E. B. FIGOLS  
R. P. GOMES e H. G. RIELLA  
COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - IPEN/CNEN-SP

RESUMO

O presente trabalho descreve o tratamento químico do Filtrado gerado na Unidade Experimental de Tricarbonato de Amônio e Urânio, IPEN/CNEN-SP. Efetua-se a recuperação do Urânio (400mg/L) pela precipitação como APONU pela adição de Peróxido de Hidrogênio, gerando uma solução de Nitrato de Amônio com teor de Urânio de 30-40mg/L. O Urânio é então recuperado por meio da cristalização do Nitrato de Amônio. O Urânio permanece em solução, na concentração de 80mg/L e retorna ao precipitador de APONU.

INTRODUÇÃO

A energia nuclear surgiu no cenário mundial, devido basicamente a demanda projetada com base no crescimento populacional, no desenvolvimento industrial e ao consumo per-capita de eletricidade. A partir desses fatos, o Urânio tornou-se uma importante fonte geradora de energia, aumentando e diversificando o potencial energético mundial.

Com o desenvolvimento do uso da energia nuclear aliado a possibilidade de escassez de suas reservas, visto que poucos depósitos de alto teor tem sido encontrados [1], tem-se levado a necessidade de se voltar maior atenção para a recuperação de fontes secundárias. De especial importância na recuperação de Urânio são os filtrados gerados em várias etapas do Ciclo do Combustível Nuclear, onde os produtos de solubilidade dos compostos envolvidos, fazem com que os mesmos contenham uma quantidade significativa deste elemento.

No Ciclo do Combustível a base de Urânio, muitas vezes faz-se o uso da conversão do Hexafluoreto de Urânio (UF<sub>6</sub>) ao pó de Dióxido de Urânio (UO<sub>2</sub>) por meio da precipitação de um composto intermediário, Tricarbonato de Amônio e Urânio (TCAU) [2].

Durante as várias etapas da transformação do UF<sub>6</sub> a UO<sub>2</sub> existem pontos de produção de rejeitos. Como por exemplo, podemos citar a prensa, o forno de sinterização, a retífica e a unidade de recuperação de Urânio dos filtrados da Unidade de obtenção de TCAU [3].

Em todos esses casos todo o material rejeitado e recuperado é transformado em U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> e este é tratado com Ácido Nítrico (HNO<sub>3</sub>) para a obtenção de uma solução de Nitrato de Urânio.

Com isto a mesma Unidade que produz TCAU a partir de UF<sub>6</sub> pode produzir TCAU a partir de uma solução de Nitrato de Urânio. Para isto basta alimentar o reator com a solução de Nitrato de Urânio (UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) por meio de uma bomba dosada, com NH<sub>3</sub> e CO<sub>2</sub>. A solução de Nitrato de Urânio (NUD), NH<sub>3</sub> e CO<sub>2</sub> são injetados no reator por meio de tres bicos distintos [2].

O teor de Urânio da solução de Nitrato de Urânio é de aproximadamente de 400g/L.

Os parâmetros de processo são

semelhantes aqueles utilizados para o caso da obtenção de TCAU a partir do UF<sub>6</sub> [2].

Na Unidade de Produção de TCAU via Nitrato de Urânio gera-se principalmente dois tipos de filtrados:

- Filtrado I, resultante da primeira filtração do TCAU;
- Etanol, utilizado na lavagem do TCAU com o objetivo de baixar o teor de umidade.

O propósito deste trabalho consiste no desenvolvimento de um processo de tratamento do filtrado gerado na Unidade Piloto de Produção de TCAU, instalada no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN/CNEN-SP.

DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

Matéria Prima. A matéria prima utilizada neste trabalho foi o Filtrado I consistindo basicamente de uma solução de Nitrato de Amônia (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) com uma concentração em Urânio em torno de 400mg/L.

Características Químicas do Filtrado I. O Filtrado I proveniente da primeira filtração do TCAU, possui uma alta concentração de Amônia (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), Nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), e Carbonato total (CO<sub>3</sub><sup>-</sup> + HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) e uma concentração muito baixa em Urânio.

Na Tabela 1 apresenta-se as principais características do filtrado I proveniente do TCAU via Nitrato de Urânio (NUD).

Tabela 1. Características do Filtrado I do TCAU/NUD

Ion	Concentração Média
U <sup>+6</sup>	400mg/L
CO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	90 g/L
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	100 g/L
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	100 g/L
pH	9,0
densidade	1080g/cm <sup>3</sup>

Reagentes.

- Peróxido de Hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 30% grau P. A.
- Amônia Anidra (NH<sub>3</sub>) com especificação comercial pureza mínima de 99,8% com teor de

água de 30µg/g NH<sub>3</sub> e com teor de óleo de 2,5µg/g NH<sub>3</sub>.

-Ácido Nítrico 65% grau P. A.

#### Equipamentos e Materiais.

- pHmetro: os valores de pH foram controladas pelo pHmetro marca DIGIMED DMpH2, escala de 0-14;
- Controlador de temperatura marca DIGIMED TT-1T;
- Reator de decarbonatação/precipitação em aço inoxidável 304 com capacidade de 20L;
- Centrifuga tipo TA 05-00-105, vazão máxima de 240L/h, velocidade de 12000min<sup>-1</sup>.
- Filtro a vácuo em aço inoxidável com tela de polipropileno.

**Descrição do Processo.** O processo para a recuperação do Urânio de soluções aquosas (Filtrado I), gerado no processo de obtenção do TCAU a partir do Nitrato de Urânio, envolve duas etapas:

- Precipitação do Urânio com Peróxido de Hidrogênio;
- Cristalização do NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, onde o Urânio permanecerá em solução, retornando ao reator de precipitação de Urânio (APONU).

Inicialmente o filtrado proveniente da conversão do Nitrato de Urânio a TCAU sofre um beneficiamento (decarbonatação).

A etapa de decarbonatação do Filtrado é realizada através de aquecimento a uma temperatura de 95°C com o auxílio de borbulhamento de ar. A reação envolvida neste processo consiste:



O Filtrado isento ou pobre em CO<sub>3</sub> segue para o reator de precipitação. Inicia-se o borbulhamento de uma mistura de ar de processo e Amônia. Adiciona-se HNO<sub>3</sub> para ajustar o pH em 6. A temperatura de 60°C é mantida constante por aquecimento elétrico. Após o ajuste do pH adiciona-se lentamente H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%, simultaneamente ao borbulhamento de ar NH<sub>3</sub> e adição de HNO<sub>3</sub> para manter o pH constante. A reação envolvida na precipitação do Urânio, na forma de APONU consiste:



onde APONU - (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>UO<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

O tempo de reação do APONU é de 30 minutos.

A suspensão é deixada em repouso durante 2,5horas e em seguida 90% do sobrenadante é retirado e enviado para a unidade de cristalização do Nitrato de Amônio.

Este sobrenadante consiste basicamente ordem de 30 - 40mg/L.

A lama de APONU decantada somente é retirada após a 4ª bateladas de APONU, onde é enviada a centrifuga para a separação sólido-líquido.

Na Tabela 2 apresenta-se as principais características do Filtrado do APONU.

Tabela 2. Características do Filtrado do APONU

Íon	Composição Média
U <sup>6+</sup>	30mg/L
CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3 g/L
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	100 g/L
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	120 g/L
pH	6,0

A concentração de Urânio no sobrenadante é em torno de 30mg/L onde deverá ser ainda recuperado, sendo portanto enviado ao concentrador onde é aquecido até 100°C a 120°C para a redução de volume. O volume final da solução é de 40% do volume inicial. O tempo de concentração é de 5 a 6 horas.

Após o período de concentração, a solução é enviada para o cristalizador e então resfriada a 25°C, quando ocorre a cristalização parcial de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. O Urânio continua em solução, cujo volume é 62,5% do volume no final da concentração.

O NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> cristalizado contém cerca de 5µg/g de Urânio e deverá ser estocado.

A solução resultante da separação dos cristais retornará para o precipitador de APONU.

Na Tabela 3 apresenta-se a composição média do Filtrado obtido na unidade de cristalização do NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>.

Tabela 3. Composição média do Filtrado do NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>.

Íon	Composição Média
U <sup>6+</sup>	80mg/L
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	170 g/L
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	360 g/L

O diagrama de blocos do processo de recuperação do Urânio no Filtrado I do TCAUKNU é mostrado na Figura 1.

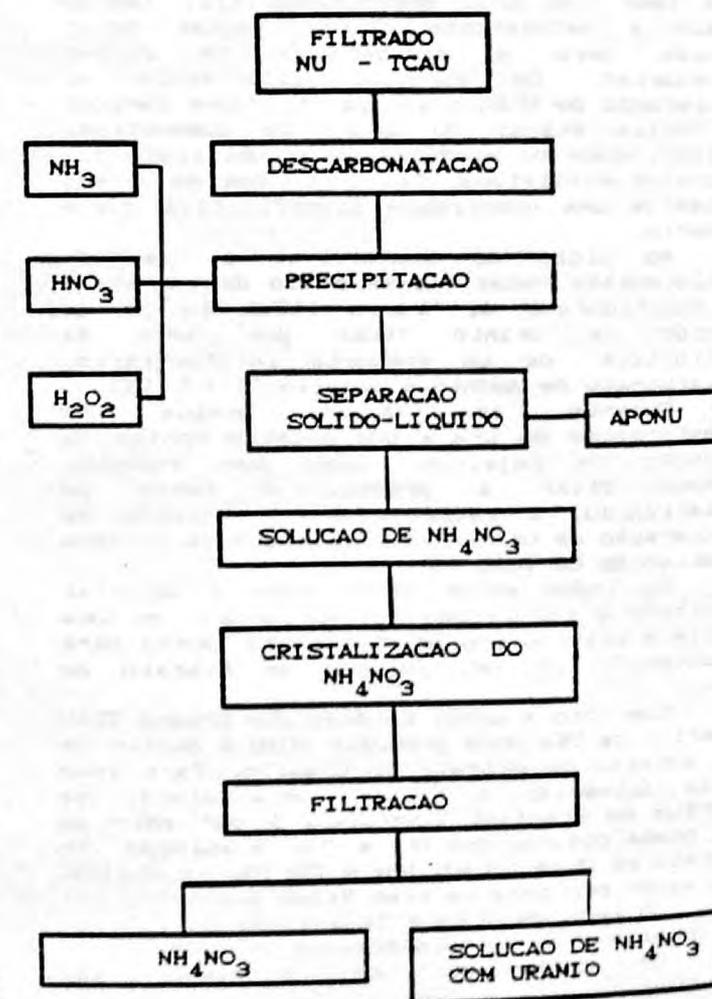


Fig.1 Diagrama de Blocos do Processo de Recuperação do Urânio no Filtrado do TCAU.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O Filtrado proveniente da primeira filtração do TCAUKNUD, consiste de uma solução aquosa de Nitrato de Amônia, onde estão presente em grande quantidade  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ , e  $\text{CO}_3^{2-}$  e em concentração baixa, em relação aos outros constituintes, o Urânio.

Em soluções aquosas, o estado em que o Urânio encontra-se dissolvido é predominantemente influenciado pela concentração de  $\text{CO}_3^{2-}$  e pelo valor do pH [4]. Sendo assim realizou-se um estudo com a finalidade de deixar o Urânio na sua forma dissociada. Como o complexo de Urânio presente em soluções aquosas são termicamente instável, fez-se um estudo de descarbonatação do Filtrado, onde este foi submetido a uma variação de temperatura com o auxílio de borbulhamento de ar e agitação mecânica, fazendo com que os íons carbonatos fossem liberados na forma de  $\text{CO}_2$ . Os resultados do efeito da temperatura sobre os íons  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  e pH são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Efeito da Temperatura nos íons  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  e sobre o pH do Filtrado.

Temperatura (°C)	$\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$ (g/L)	$\text{NO}_3^-$ (g/L)	$\text{NH}_4^+$ (g/L)	pH
30	90	100	100	9,0
40	88,2	102	100	9,0
50	84,4	100,2	104	8,9
60	74,0	100,2	100,3	8,0
70	54,2	100,1	100	7,7
80	30,2	108,2	100,17	7,8
90	16,2	111,3	101,0	6,82
95	3,0	118,7	101,7	6,2
100	3,0	119,2	100	6,0

Como o pH final é de aproximadamente 6,0, a acidez livre do Filtrado é aproximadamente de 3,16. Assim, a quantidade de  $\text{HNO}_3$  é desprezível e considera-se que não ocorre a decomposição de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  em  $\text{NH}_3$  e  $\text{HNO}_3$  de forma significativa. Pode-se concluir que todo o  $\text{NH}_3$  em solução é liberada durante a etapa de descarbonatação e todo o  $\text{NH}_4^+$  do  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  permanece em solução.

Realizou-se uma série de experimentos referente a influência do pH de precipitação na recuperação do Urânio no Filtrado. Na Tabela 5 apresenta-se os resultados obtidos.

Tabela 5. Influência do pH de precipitação no processo de recuperação do Urânio com  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%

FILTRADO TCAU (U) mg/L	pH	FILTRADO APONU (U) mg/L	RENDIMENTO (%)
400	3,0	122,3	69,4
400	4,0	98	73,5
400	5,0	54,3	86,42
400	6,0	32,3	91,92
400	7,0	32,2	91,95
400	8,0	34,9	91,27
400	8,5	39,3	90,17

Volume do Filtrado: 2L  
Temperatura precipitação: 50°C  
 $\text{H}_2\text{O}_2$  30% : excesso de 30% em relação ao íon urânio.

Os dados apresentados na Tabela 5 demonstra que a recuperação do Urânio é mais eficiente próximo ao pH 6. As reações de

precipitação para valores mais elevados foram também quantitativas, mas apresentam problemas de co-precipitação de peruranatos e diuranatos.

A influência da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e o tempo de digestão na recuperação do Urânio é apresentada na Tabela 6. Neste ensaio foi utilizado um volume de 20L do Filtrado com concentração em Urânio de 400mg/L.

Tabela 6. Influência da Quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% e o tempo de Digestão na recuperação do Urânio.

Quantidade $\text{H}_2\text{O}_2$ 30% (mL)	concentração de Urânio no Filtrado (mg/L)				
	Tempo de digestão (min)				
	20	30	40	50	60
30	48,3	46	39,4	40,3	39
40	40	42	39	39	40
45	40	38,3	35,2	35,3	38
50	39	39,7	31,3	33,7	36
60	39,6	37,5	31	37,2	37

Através dos resultados obtidos observa-se que seria necessário uma quantidade maior do que o estequiométrico, onde se conclui que o  $\text{H}_2\text{O}_2$  está envolvido em mais de uma reação, fazendo-se necessário trabalhar com um excesso de cerca de 30% de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em relação ao íon Urânio.

O Urânio recuperado por meio da sua precipitação com  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% foi caracterizado por análises químicas convencionais, como mostra-se na Tabela 7.

Tabela 7. Análises Químicas do APONU

Fórmula Molecular	$(\text{NH}_4)_2\text{UO}_4(\text{NO}_3)_2$
Urânio(%)	53,4
Amônio(%)	8,4
Nitrato(%)	18,87
Carbonato	=

## REFERÊNCIAS

- [1] International Atomic Energy Agency "Advances in Uranium ore Processing and recovery from non-conventional resources" Technical Reports Series, IAEA, Viena, 1985.
- [2] Santos, L. R., "Unidade Piloto de Obtenção do Tricarbonato de Amônio e Urânio", São Paulo, 1989. (Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo).
- [3] Urano de Carvalho E. F., Santos L. R., Riella H. G., "2-Congresso Geral de Energia Nuclear", Rio de Janeiro - R. J. Brasil, 1989.

## SUMMARY

The purpose of this study is to provide a description for the treatment of generating effluent from Ammonium Uranyl Carbonate - AUC IPEN/CNEN-SP.

Uranium recovery is claimed by precipitation with hydrogen peroxide. The 30-40mg/L in the filtrate is recovered by Ammonium Nitrate crystallization. The uranium remain in the solution and return to the APONU reactor.