



2 CONGRESSO
GERAL DE
ENERGIA NUCLEAR

24 A 29 DE ABRIL DE 1988

ANAIS - PROCEEDINGS

TRATAMENTO DO EFLUENTE GERADO NO PROCESSO DE CONVERSÃO DO
TCAU POR PRECIPITAÇÃO

E.F.Urano de Carvalho, Lauro Roberto dos Santos e H.G.Riella
Projeto Combustível Nuclear
Diretoria de Materiais Nucleares
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
São Paulo

SUMÁRIO

O propósito deste trabalho consiste na descrição de um processo de tratamento do efluente gerado na Unidade Piloto de Tricarbonato de Amônio e Urânio-TCAU IPEN/CNEN-SP.

Este procedimento engloba a recuperação do urânio (200mgU/l) por meio de sua precipitação com peróxido de hidrogênio a 50°C, pH 8,5 no qual obtém-se um precipitado amarelo suposto ser $UO_2 \cdot 2NH_3 \cdot 2HF$, e uma solução de NH_4F com teor de urânio da ordem de 6-7 mgU/l.

O precipitado obtido foi caracterizado por análises químicas e por difração de Raios-X.

ABSTRACT

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

This procedure describes the uranium recovery (200 mU/l) by means of its precipitation with hydrogen peroxide at 50°C, pH 8,5 where results a yellow powder thought to be $UO_2 \cdot 2NH_3 \cdot 2HF$ and a NH_4F solution with an uranium concentration of 6-7mgU/l.

The powder resulted was characterized by chemical analysis and X-Ray diffraction techniques.

INTRODUÇÃO:

Foram desenvolvidos diferentes métodos para a conversão de UF_6 ao pó de UO_2 (1). Atualmente no IPEN/CNEN-SP desenvolve-se um extenso programa de estudos experimentais objetivando a obtenção de pastilhas de UO_2 a partir do tricarbonato de amônio e urânio - TCAU.

O processo de fabricação do TCAU foi desenvolvido pela NUKEM - República Federal da Alemanha (2,3), sendo numerosos trabalhos publicados sobre este processo (4,5).

Como em todas as instalações convencionais nas diversas fases do ciclo do combustível nuclear, do processo de conversão UF_6 a TCAU resulta um efluente contendo 200-300 mgU/l e uma radioatividade da ordem de 200.000 pCi/ml. Visando reduzir esta atividade da solução para 500pCi/ml existe basicamente dos processos:

- separação do urânio e radionuclídeos como Th-234 e Pa 234 da solução através de um processo de precipitação ou troca iônica.
- diluição da solução até os níveis de atividade desejada.

A recuperação de pequenas quantidades de urânio e soluções aquosas através da precipitação com peróxido de hidrogênio é uma tecnologia bastante conhecida (6). Neste estudo será investigado a recuperação de urânio no efluente proveniente do processo de conversão UF_6 a TCAU.

EXPERIMENTAL

(A) Material: O efluente utilizado foi proveniente do processo de conversão UF_6 a TCAU contendo aproximadamente 0,2 gU/l; 73,3g NH_3 /l, 60gF/l e 0,44M de carbonato e tendo pH 9.0. A quantidade total de impurezas foi considerada menor do que 50mg/l.

Foram utilizados como reagentes, peróxido de hidrogênio 30%, gás de amônio e floculante separar AP-30C 1%.

(B) Equipamento: O precipitador usado foi um reator de aço inox com capacidade de 20 L provido de um sistema de agitação. Um pHmetro foi acoplado ao reator p/ indicar e controlar o pH da solução.

Os testes de filtração foram realizados a vácuo em um filtro de aço inox com diâmetro de 150mm e tela de polipropileno.

(C) Procedimento: Após ter sido liberado os íons carbonato no efluente, sobre a forma de CO_2 , a precipitação foi iniciada a uma temperatura de 50°C fazendo a solução reagir com peróxido de hidrogênio 30%, amônio para controlar o pH de precipitação e ar visando a não redução do urânio. Uma solução amarelo-avermelhada foi obtida e agitada vigorosamente até aparecer a primeira turbidez. A precipitação do urânio ocorre na forma de APOFU (amônio peroxoflururanato - $UO_2 \cdot 2NH_3 \cdot 2HF$). Como o material obtido possui baixa granulometria foi feito o uso de um agente floculante, separar AP-30C para proporcionar uma maior agregação de partículas. A solução foi deixada em repouso por algumas horas, e em seguida a solução sobrenadante, que é basicamente NH_4F com cerca de 6-7mgU/l foi filtrada. A lama de APOFU foi retirada e levada em um filtro de sucção, lavada com água destilada até que o precipitado esteja livre de amônio e fluoreto. O precipitado é seco a temperatura ambiente durante toda a noite.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Como no efluente usado para recuperação de urânio estão ainda presente em

alta concentração íons carbonato, amônia e flúor, fez-se necessário um tratamento do efluente. Isto foi feito através de aquecimento objetivando a eliminação dos íons carbonato, na forma de CO_2 , pois em soluções que contenham urânio, carbonato e fluoreto, a ligação urânio-carbonato é mais forte e como a recuperação do amônio se dará na forma de APOFU ($\text{UO}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 2\text{HF}$), a ligação urânio-fluoreto de verá ser facilitada. Com o aquecimento da decarbonatação ocorre também uma redução na concentração de amônia e água.

O efluente foi submetido a várias temperaturas e uma agitação vigorosa. Resultados do efeito da temperatura sobre os íons carbonato, fluoreto, amônia e bicarbonato estão na tabela 1 e Figura 1.

TABELA 1
EFEITO DA TEMPERATURA NOS ÍONS CARBONATO BICARBONATO, FLUORETO AMÔNIA

Temperatura (°C)	$\text{CO}_3^{2-}(\text{M})$	$\text{HCO}_3^-(\text{M})$	F(g/l)	$\text{NH}_3(\text{g/l})$
32	0,54	1,29	41,0	59,22
40	0,54	1,00	42,0	59,30
45	0,54	0,90	42,2	59,30
50	0,54	0,83	43,0	60,0
55	0,52	0,75	43,8	62,2
60	0,51	0,72	46,0	61,0
65	0,47	0,68	46,0	62,0
70	0,41	0,65	47,0	63,6
75	0,38	0,63	50,0	65,8
78	0,19	0,60	54,0	67,0
85	0,10	0,60	57,6	67,8
90	0,08	0,60	61,7	74,6
92	-	0,60	63,0	76,07
95	-	0,40	64,7	78,01

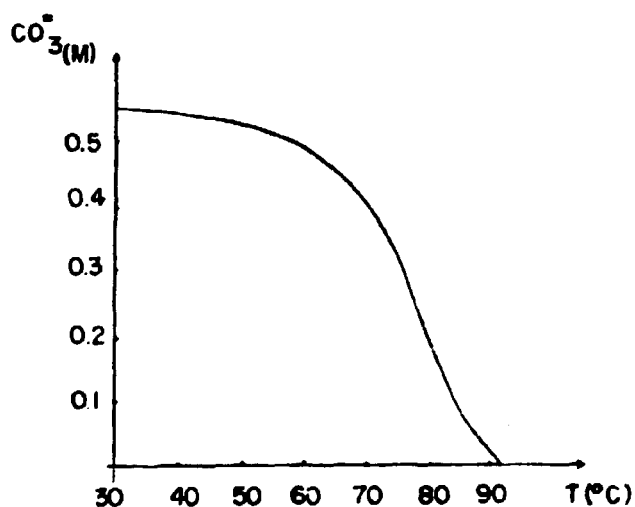


Fig. 1. Influência da temperatura na eliminação dos íons carbonato.

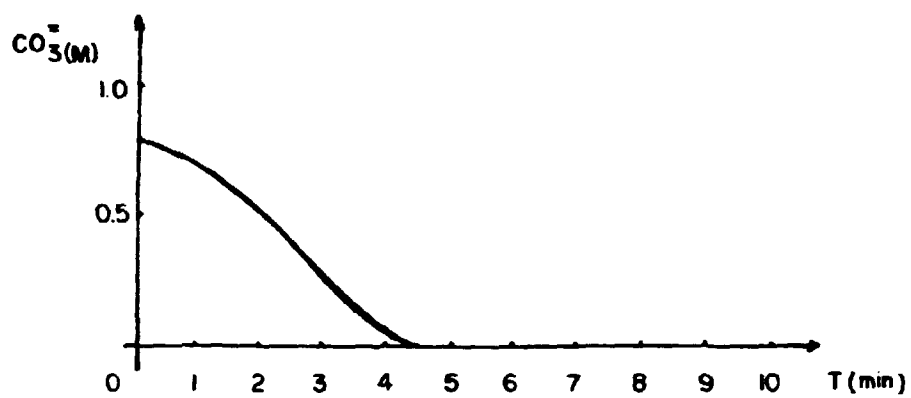


Fig. 2. Influência do tempo de permanência a 92°C na eliminação dos íons carbonato.

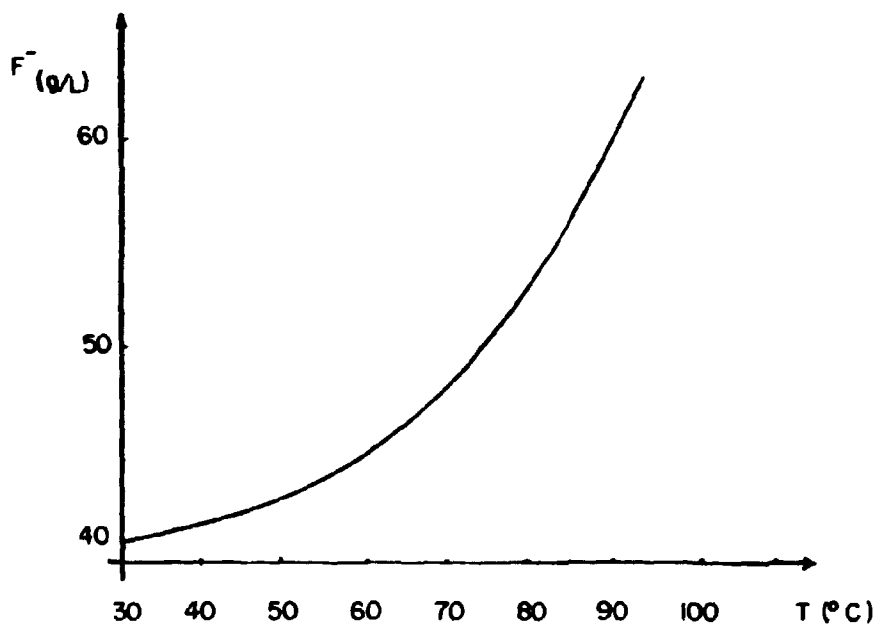


Fig. 3. Influência da temperatura nos íons fluoreto.

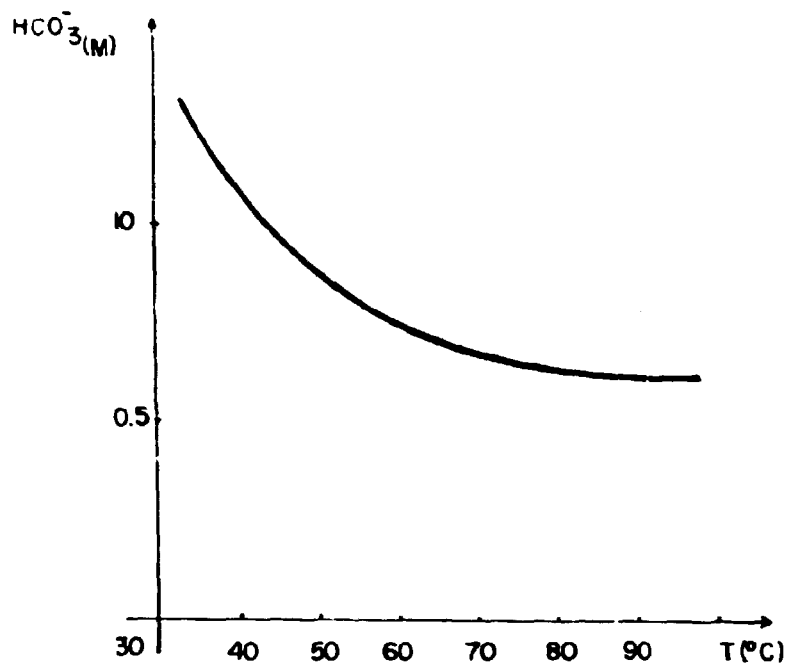


Fig.4. Efeito da temperatura nos íons bicarbonato.

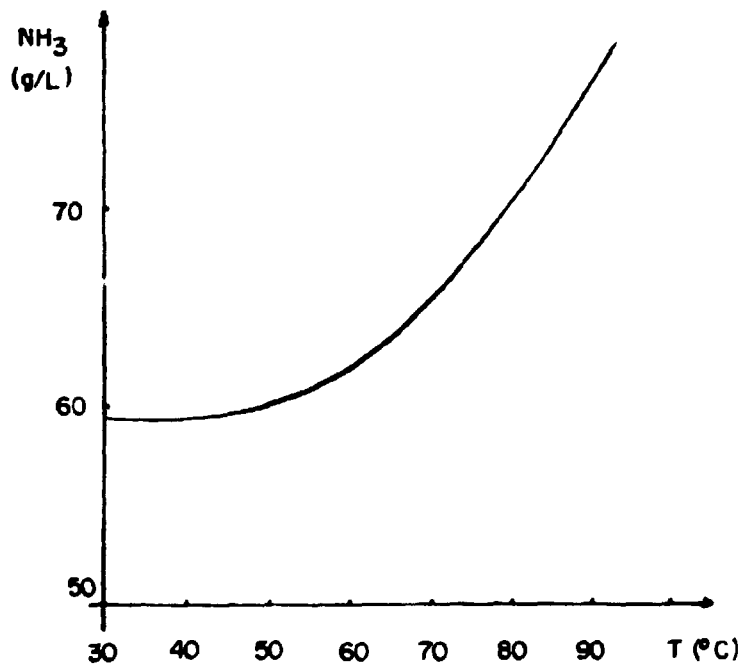


Fig.5. Influência da temperatura sobre a concentração de amônia.

Para a otimização da precipitação de urânio com peróxido de hidrogênio programou-se uma série de ensaios envolvendo as seguintes variáveis: pH de precipitação, tempo de digestão e concentração de peróxido de hidrogênio. Estabeleceu-se com tempo de adição de peróxido de hidrogênio e manteve-se fixo o fluxo de gás de amônia. Os resultados estão realacionados a seguir.

TABELA 2

INFLUÊNCIA DO pH NA RECUPERAÇÃO DE URÂNIO POR PRECIPITAÇÃO COM H₂O₂ 30%

Efluente TCAU U, g/l	pH precipitação	Urânio no Filtrado g/l
0,19	7,0	0,10
0,19	8,0	0,009
0,19	8,5	0,007
0,19	9,0	0,0068

Condições de precipitação:

Volume efluente: 20l, T= 50°C, H₂O₂ 30% = 60 ml

Separan AP/30 C 1% 10 ml

A reação de precipitação com peróxido de hidrogênio é muito conhecida a pH entre 1 e pH 3,5 (7). Para valores de pH mais elevados podem ocorrer a interferência por coprecipitação de peruranatos Me₂U₂O₈ (7) e diuratos MeU₂O₈ (8).

TABELA 3

EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE H₂O₂ 30% E TEMPO DE DIGESTÃO SOBRE A RECUPERAÇÃO DE URÂNIO

Concentração de H ₂ O ₂ (ml)	Qte. de Urânio no filtrado (g/l) tempo de digestão (min)			
	10	20	30	40
18,0	0,035	0,030	0,020	0,021
30,0	0,035	0,032	0,016	0,018
40,0	0,028	0,028	0,016	0,016
60,0	0,028	0,016	0,007	0,068
100,0	0,020	0,018	0,0065	0,07

Condições de precipitação:

Volume efluente: 20l, T= 50°C, pH 8,5, Separan 1% = 10 ml

U no efluente = 0,2 g/l

Observou-se na tabela 3 que usando-se uma quantidade de 60 ml de H₂O₂ 30% a reação foi quantitativa, mais de 90% do urânio contido no efluente foi precipitado e isto só foi completo com um tempo de digestão de 30 minutos.

É evidente que o peróxido está envolvido em mais de uma reação, existirá uma quantidade suficiente de H₂O₂ 30 % para reagir com todo urânio existente em solução e mais para reagir com outros materiais existente na solução capazes de reagir com H₂O₂.

O sólido seco foi caracterizado por análises químicas e por difração de Raios-X

TABELA 4

ANÁLISES QUÍMICAS PARA O APOFU (UO₂NH₃2HF)

	λ esperado	λ obtido
U	63,3	61,13
NH	9,6	9,27
F	10,1	12,02
H ₂ O	-	0,8

Condições de precipitação:

T = 50°C; volume do efluente: 20 L ; H₂O₂ 30% = 60 ml
 conc.de urânio: 0,2 g/l pH = 8,5; separa AP 30 l% = 10 ml

O sólido seco foi caracterizado por análises químicas e por difração de Raios-X, na qual revela que o composto praticamente não contém água, mas aparentemente apresenta quantidades equimolares de amônia e fluoreto.

REFERÊNCIAS:

- 1 - H.G.RIELLA et all - Anais do 7º CBECIMAT, UFSC, Florianópolis, SC, 1986: 431-433.
- 2 - F.PLOGER, H VIETZZE; Chemie Inorg. Techn. 37: 692 (1985).
- 3 - K.G.HACKSTEIN, F.PLOGER; Atomwirtsch. Atomtechn. 12:524 (1967).
- 4 - T.SONDERMANN; J.Nucl. Mat. 106: 45 (1982).
- 5 - M.BECKER, US Patent 3963828, 1976.
- 6 - H.G.BACHMANN et all ; J. Inorg. Nucl.Chem. 36: 795 (1974).
- 7 - P.PASCAL (Colitor), Nouveau Traité de Chimie Minérale, Tome XV, Fasc. 2,284 Massor - Paris.
- 8 - G.W.Watt, S.L. ACHORN AND MARCEU; J.Am.Chem.Soc. 72, 3341 (1950).