

**USINA PILÔTO DE PURIFICAÇÃO DE URÂNIO POR TROCA IÔNICA
EM FUNCIONAMENTO NO INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA**

ALCÍDIO ABRÃO e JOSÉ MONTEIRO FRANÇA JR.

PUBLICAÇÃO IEA N.º 219
Agosto — 1970

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal 11049 (Pinheiros)
CIDADE UNIVERSITÁRIA "ARMANDO DE SALLES OLIVEIRA"
SAO PAULO — BRASIL

USINA PILÔTO DE PURIFICAÇÃO DE URÂNIO POR TROCA IÔNICA
EM FUNCIONAMENTO NO INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA

Alcídio Abrão e José Monteiro França Jr.

Divisão de Engenharia Química
Instituto de Energia Atômica
São Paulo - Brasil

Publicação IEA Nº 219
Agosto - 1970

Comissão Nacional de Energia Nuclear

Presidente: Prof.Dr. Hervásio Guimarães de Carvalho

Universidade de São Paulo

Reitor: Prof.Dr. Miguel Reale

Instituto de Energia Atômica

Diretor: Prof.Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni

Conselho Técnico-Científico do IEA

Prof.Dr. José Moura Gonçalves	}	pela USP
Prof.Dr. José Augusto Martins		
Prof.Dr. Rui Ribeiro Franco	}	pela CNEN
Prof.Dr. Theodoreto H.I. de Arruda Souto		

Divisões Didático-Científicas

Divisão de Física Nuclear -
Chefe: Prof.Dr. José Goldenberg

Divisão de Radioquímica -
Chefe: Prof.Dr. Fausto Walter de Lima

Divisão de Radiobiologia -
Chefe: Prof.Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni

Divisão de Metalurgia Nuclear -
Chefe: Prof.Dr. Tharcísio D.S. Santos

Divisão de Engenharia Química -
Chefe: Lic. Alcídio Abrão

Divisão de Engenharia Nuclear -
Chefe: Engº Pedro Bento de Camargo

Divisão de Operação e Manutenção de Reatores
Chefe: Engº Azor Camargo Penteado Filho

Divisão de Física de Reatores -
Chefe: Prof.Dr. Paulo Saraiva de Toledo

Divisão de Ensino e Formação -
Chefe: Prof.Dr. Rui Ribeiro Franco

Í N D I C E

PARTE A - O PROCESSO QUÍMICO DE PURIFICAÇÃO DE URÂNIO POR TROCA IÔNICA E OPERAÇÃO DA PLANTA PILÔTO

A.1	- Introdução	1
A.1.1	- Primeiros Estudos	2
A.1.2	- Nova Unidade Pilôto	3
A.1.3	- Estudos Complementares	3
A.1.4	- Objetivo Adicional	4
A.1.5	- Um Novo Fluxograma	5
A.1.6	- O Processo Químico e suas Etapas Principais	6
A.2	- Funcionamento da Planta Pilôto e suas Operações Conforme Fluxograma	7
A.2.1	- Dissolução Fracionada do DUS	7
A.2.2	- Diuranato de Sódio	10
A.2.3	- Obtenção do Nitrato de Uranilo	10
A.2.4	- Equipamento	11
A.2.4.1	- Secção 1: Câmara Protetora para abertura dos Tambores de DUS e Aliquotagem	11
A.2.4.2	- Secção 2: Reator Químico para Dissolução do DUS e Filtro	16
A.2.5	- Operação de Dissolução do Diuranato de Sódio	18
A.3	- Descontaminação de Tório e Terras Raras por Precipitação com Ácido Oxálico	22
A.3.1	- Condições de Precipitação	22
A.3.2	- Estudos de Precipitação de Oxalatos de Tório e Terras Raras no Nitrato de Uranilo	23
A.3.3	- Descontaminação de Tório e Terras Raras como Oxalatos, em Escala Pilôto	25
A.3.4	- Importância da Relação Th/U na Precipitação de Tório e Terras Raras com Ácido Oxálico	26
A.3.5	- Importância do Tempo de Reação na Precipitação dos Oxalatos de Tório e Terras Raras em Nitrato de Uranilo	27

A.3.6	- Importância da Concentração do Ácido Oxálico na Solução de Nitrato de Urânio	29
A.3.7	- Efeito do pH na Descontaminação de Tório e Terras Raras com Ácido Oxálico	30
A.3.8	- Operação de Precipitação dos Oxalatos de Tório e Terras Raras na Planta Piloto	31
A.4	- Complexação das Impurezas com EDTA	32
A.4.1	- Otimização da Relação EDTA/U	33
A.4.2	- Complexação com EDTA em Escala Piloto	36
A.5	- Purificação de Urânio por Troca Iônica	37
A.5.1	- Sorpção do Íon UO_2^{++} pela Resina Catiônica	38
A.5.2	- Lavagem das Colunas com Água Deionizada	39
A.5.3	- Lavagem da Coluna com Ácido Nítrico	40
A.5.4	- Eluição do Urânio com Sulfato de Amônio	43
A.5.5	- Lavagem e Retrolavagem das Colunas com Água e Condicionamento para o Próximo Ciclo	43
A.5.6	- Equipamento e Marcha das Operações nas Colunas de Troca Iônica	44
A.5.7	- Resumo das Operações nas Colunas de Troca Iônica	47
A.6	- Precipitação do Diuranato de Amônio por Introdução Simultânea dos Reagentes	48
A.6.1	- Precipitação Descontínua de DUA na Planta Piloto	49
A.6.2	- Precipitação Contínua de DUA na Planta Piloto	54
A.7	- Operações Auxiliares	54
A.7.1	- Preparação de Reagentes	54
A.7.1.1	- Sulfato de Amônio	54
A.7.1.2	- Ácido Oxálico	55
A.7.1.3	- Soluções de Sais de EDTA	55
A.7.1.4	- Ácido Nítrico Diluído	55
A.7.1.5	- Nitrato de Amônio	56
A.7.2	- Sistema de Purificação de Água Deionizada	56
A.7.3	- Recuperação de Urânio em Efluentes Diversos	56
A.7.4	- Painel de Controle	57

PARTE B - DADOS TÉCNICOS E ESTIMATIVA DE CUSTO

B.1	- Dados do Processo de Purificação de Urânio por Troca Iônica	59
B.2	- Estimativa do Custo de Purificação do DUS e sua Transformação em DUA Nuclearmente Puro	63
B.2.1	- Reagentes	64
B.2.2	- Eletricidade	64
B.2.3	- Aquecimento	67
B.2.4	- Mão de Obra de Operação	68
B.2.5	- Mão de Obra de Manutenção	69
B.2.6	- Embalagem	69

PARTE C - PUREZA DO DIURANATO DE AMÔNIO E MÉTODOS ANALÍTICOS

C.1	- Equivalente em Boro	69
C.2	- Conteúdo em Sulfato	70
C.3	- DUA como Material de Partida para Preparação do UO_2	71
C.4	- Métodos Analíticos	71

PARTE D - DISCUSSÃO; CONCLUSÕES E AGRADECIMENTOS

D.1	- Considerações Gerais sobre o Processo: Simplicidade do Processo	75
D.2	- Rendimento do Processo	75
D.2.1	- Sorpção de Urânio na Resina	76
D.2.2	- Relação Volume Nitrato Uranilo/Volume Resina, na Operação de Carga	77
D.2.3	- Vazões nas Colunas	78
D.2.4	- Escalonamento e Durabilidade da Resina	78
D.2.5	- Aplicação Industrial	79
D.3	- Desvantagens do Processo	80
D.3.1	- Descontinuidade	80

D.3.2	- Lavagem e Retrolavagem das Colunas	81
D.3.3	- Dificuldades com a Presença de Fosfato	82
D.4	- Conclusões	83
D.5	- Agradecimentos	87
D.6	- Abstract	88
D.7	- Referências Bibliográficas	88

TABELAS

Tabela 1	- Composição Química do Diuranato de Sódio	11
Tabela 2	- Torta Residual obtida na Dissolução do DUS	21
Tabela 3	- Precipitação de Oxalato de Urânio em Solução de Nitrato de Urânio em Função da Concentração de U	24
Tabela 4	- Precipitação de Oxalato de Urânio em Solução de Nitrato de Urânio em Função da Concentração de Urânio	25
Tabela 5	- Torta Residual de Oxalatos	26
Tabela 6	- Descontaminação de Tório como Oxalato em Função do Tempo de Reação	27
Tabela 7	- Descontaminação de Tório e Terras Raras em Função da Concentração do Ácido Oxálico	30
Tabela 8	- Descontaminação de Tório com Ácido Oxálico em Função do pH inicial e do Tempo de Reação	30
Tabela 9	- Descontaminação de Tório com Ácido Oxálico em Escala Piloto	31
Tabela 10	- Composição do Precipitado contendo Urânio e EDTA ..	36
Tabela 11	- Consumo de Reagentes Expresso em Kg de Reagente por Kg de Urânio Preparado como DUA	65
Tabela 12	- Equivalente em Boro para um DUA Preparado pelo Processo de Troca Iônica	70

USINA PILÔTO DE PURIFICAÇÃO DE URÂNIO POR TROCA IÔNICA
EM FUNCIONAMENTO NO INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA

Alcídio Abrão e José Monteiro França Jr

RESUMO

Este trabalho descreve a instalação e operação de uma planta piloto de purificação de urânio baseada no processo de troca iônica. A preparação da solução de nitrato de urânio usada para a alimentação das colunas de resinas trocadoras de íons é feita pela dissolução fracionada de diuranato de sódio bruto. A descontaminação de tório e dos elementos das terras raras é conseguida pela precipitação com ácido oxálico diretamente na solução de nitrato de urânio. A descontaminação de várias impurezas é melhorada pela complexação com a EDTA antes da saturação das resinas catiônicas fortes com UO_2^{++} . O sulfato de urânio obtido pela eluição das colunas de resina com sulfato de amônio é precipitado pela admissão simultânea da solução de urânio e de NH_3 no reator químico, de modo a evitar a coprecipitação do íon sulfato e diuranato de amônio nuclearmente puro obtido.

PARTE A - O PROCESSO QUÍMICO DE PURIFICAÇÃO DE URÂNIO POR TROCA
IÔNICA E OPERAÇÃO DA PLANTA PILÔTO

A.1 - Introdução

Dando cumprimento ao programa nacional de energia nuclear orientado pela Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), o Instituto de Energia Atômica (IEA) não poupou esforços para a instalação de duas plantas pilotos para a purificação e transformação de compostos brutos de urânio em produtos de elevada pureza química.

Estas unidades pilotos foram projetadas e instaladas pela Divisão de Engenharia Química (DEQ) do IEA, onde estão em operação. Cumprindo desejo expresso da CNEN e do IEA, coube à DEQ a iniciativa de projetar e instalar aquelas unidades pilotos, com a finalidade de desenvolver a tecnologia de transformação e purificação de sais de urânio, contribuindo para o treinamento de seu

pessoal e formação de técnicos especializados na química do urânio.

Uma destas plantas pilôtos é baseada no princípio de troca iônica e a outra usa o bem divulgado processo de extração com fosfato de n-tributila.

Este relatório descreve a unidade de troca iônica, suas operações químicas e os resultados obtidos durante um ano de funcionamento, purificando concentrados de urânio provenientes do processamento químico da monazita (diuranato de sódio, DUS).

A.1.1 - Primeiros estudos

Os primeiros estudos ⁽¹⁾ para a instalação e operação de uma unidade pilôto para purificação de urânio baseada no fenômeno de troca iônica foram iniciados na Divisão de Radioquímica (DRQ) do IEA, sob orientação do Prof. Dr. Fausto W. Lima, em 1959. Após os estudos preliminares, feitos em escala laboratório, seguiu-se a instalação e operação de uma planta pilôto, que entrou em funcionamento em 1960 e continuou até 1963, quando teve sua primeira etapa encerrada, tendo preparado aproximadamente 4 toneladas de diuranato de amônio (DUA) de elevada pureza. Este diuranato de amônio foi transformado em dióxido de urânio (UO_2) e usado na fabricação de elementos combustíveis ⁽²⁾ pela Divisão de Metalurgia Nuclear (DMN) do IEA. Estes elementos combustíveis foram empregados na construção de uma unidade sub-crítica atualmente instalada no Instituto de Energia Nuclear da Universidade Federal de Pernambuco, em Recife.

Cumprida a primeira etapa de sua existência, esta planta pilôto fôra desmontada, com a devida autorização da CNEN.

Com o término da construção do prédio da DEQ, em dezembro de 1966, seguido da instalação de seus novos laboratórios,

ficou devidamente acertado que esta Divisão do IEA deveria retomar os estudos de purificação de urânio, para o que se tornava ne
cessária a instalação de uma nova planta pilôto, usando os conhe
cimentos já adquiridos pelo processo descrito⁽¹⁾ e então patentea
do⁽³⁾ pela CNEN.

A.1.2 - Nova unidade pilôto

Recebendo os estímulos da CNEN, através da pessoa do então Presidente, Prof. Uriel da Costa Ribeiro, e animados pelo senhor Diretor do IEA, Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni, foi retomada a iniciativa da instalação da nova planta pilôto, cujo di
mensionamento e instalação estiveram a cargo do Engº J.M. França Jr.

Instalada e tendo passado pelos primeiros testes já em fins de 1968, esta nova unidade de purificação de urânio en
trou em operação no princípio de 1969, com a finalidade de com
plementação dos estudos de purificação de compostos de urânio pe
lo processo de troca iônica, treinamento dos químicos e engenhei
ros químicos recentemente ligados à DEQ, desenvolvimento da tecno
logia neste importante campo da energia nuclear, como também a ob
tenção de compostos de urânio nuclearmente puros para estudos com
plementares pela DMN do IEA, na confecção de elementos combustí -
veis.

O funcionamento desta instalação de purificação, além de contribuir para o fornecimento de sais de urânio nuclearmente puros, está oferecendo a possibilidade para estudos tecnoló
gicos e formação de pessoal especializado na química do urânio e na tecnologia dos elementos combustíveis.

A.1.3 - Estudos complementares

Assim, com a finalidade de complementar os conhecimentos já adquiridos na tecnologia de purificação de urânio⁽¹⁾, foi cumprida extensa programação sobre a sorpção do íon uranilo em resina catiônica forte, a partir de soluções de nitrato de urânio, sua descontaminação de vários elementos que o acompanham como impurezas, entre eles sódio, tório, lantanídeos, ferro, cádmio, silício e fósforo. Foi estudado⁽⁴⁾ o comportamento do tório presente como principal impureza, em função da vazão de carga, da concentração de urânio e da acidez da solução influente nas operações de saturação da coluna I⁽¹⁾. Foi estudada também a eluição seletiva do urânio e do tório, em função da concentração, do pH e da vazão do sulfato de amônio, que é o eluente empregado no processo de troca iônica⁽¹⁾ desenvolvido no IEA. Foram também complementados os estudos de descontaminação do tório residual⁽⁵⁾, presente como impureza nas soluções de nitrato de urânio previamente purificadas pela coluna I de resina catiônica, onde o mesmo fôra parcialmente retido. A descontaminação em seguida é completada na coluna de resina catiônica II, percolando-se soluções de nitrato de urânio nos quais o tório e outras impurezas estão complexados com EDTA⁽¹⁾. Estes estudos⁽⁵⁾ para a coluna II foram efetuados em função da relação EDTA/U, da vazão da carga, da concentração de urânio e da acidez da solução influente. Foram também estudadas⁽⁵⁾ as condições de eluição, em função da vazão, da concentração e da acidez da solução eluente.

A.1.4 - Objetivo adicional

Até o momento tem-se usado como concentrado de urânio um diuranato de sódio (DUS) obtido pelo processamento industrial da monazita⁽⁶⁾ e contendo, entre outros, sódio, tório, terras raras, ferro, fósforo e silício como principais impurezas. Portanto, qualquer processo químico empregado para a purificação de um concentrado com estas características deve enfrentar a descon-

taminação de quantidades apreciáveis de tório e lantanídeos. Soluções para problemas como este é que o IEA vem buscando no campo da tecnologia de purificação de urânio.

Um objetivo adicional visado é experimentar, na ocasião oportuna, quando houver demanda, a purificação de outros concentrados de urânio a não ser o DUS brasileiro produzido pela Administração da Produção da Monazita, em São Paulo, único concentrado de urânio até agora utilizado em nossas experiências de purificação.

A.1.5 - Um novo fluxograma

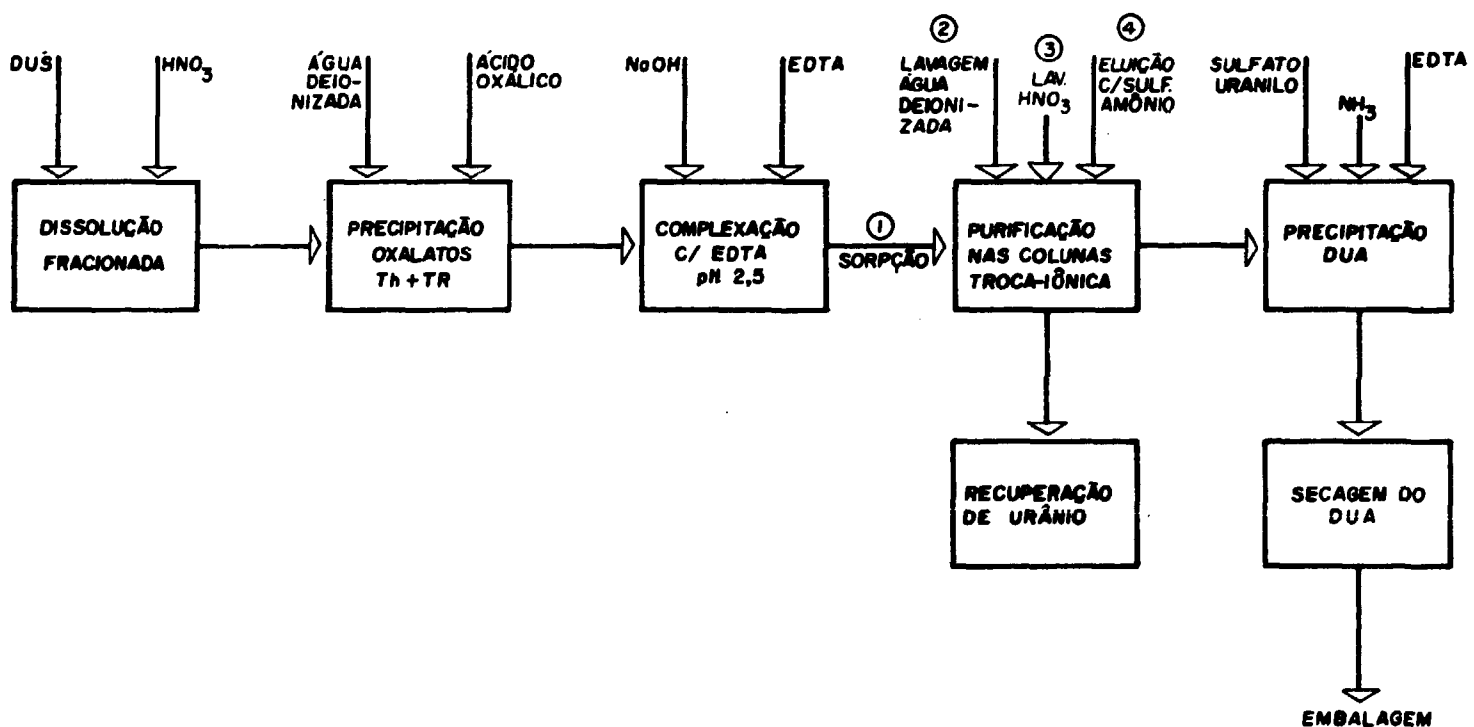
Instalada para ser operada dentro do esquema original de purificação à base de troca iônica⁽¹⁾, o processo foi evoluindo, tendo recebido várias melhorias, em decorrência da complementação dos estudos feitos nos laboratórios e também com a operação da nova planta piloto, tendo em vista certas dificuldades encontradas durante o seu funcionamento. Assim, entre as principais alterações introduzidas estão:

- a) dissolução do DUS feita fracionadamente⁽⁷⁾;
- b) descontaminação de tório e terras raras por precipitação com ácido oxálico;
- c) eliminação da chamada coluna I usada no processo original⁽¹⁾ cuja finalidade era fixar a maior parte de tório presente no nitrato de urânio;
- d) precipitação reversa do diuranato de amônio (inversão da ordem de introdução dos reagentes), obtendo-se um DUA com baixo teor de sulfato⁽⁸⁾.

A.1.6 - O processo químico e suas etapas principais

O processo de purificação de urânio por troca iônica, no seu novo fluxograma, envolve os seguintes processos químicos principais, na sequência descrita, conforme os diagramas das figuras 1 e 2:

DIAGRAMA SIMPLIFICADO DO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DE URÂNIO POR TROCA-IÔNICA



- I. Dissolução fracionada do concentrado de urânio (DUS);
- II. Descontaminação de Tório + Terras Raras por precipitação com ácido oxálico;
- III. Complexação das impurezas com EDTA;
- IV. Purificação do urânio por troca iônica, com

preendendo as seguintes operações:

- IV.1. Sorpção do íon UO_2^{++} pela resina catiônica;
- IV.2. Lavagem das colunas com água;
- IV.3. Lavagem da coluna com ácido nítrico 0,2M;
- IV.4. Eluição do urânio com sulfato de amônio;
- IV.5. Lavagem e retrolavagem da coluna com água e condicionamento para o próximo ciclo;
- V. Precipitação reversa do diuranato de amônio;

Além destas operações básicas, o processo envolve ainda as seguintes operações:

- VI. Operações auxiliares:
 - VI.1. Preparação de reagentes;
 - VI.2. Recuperação do urânio nos efluentes e águas de lavagem.

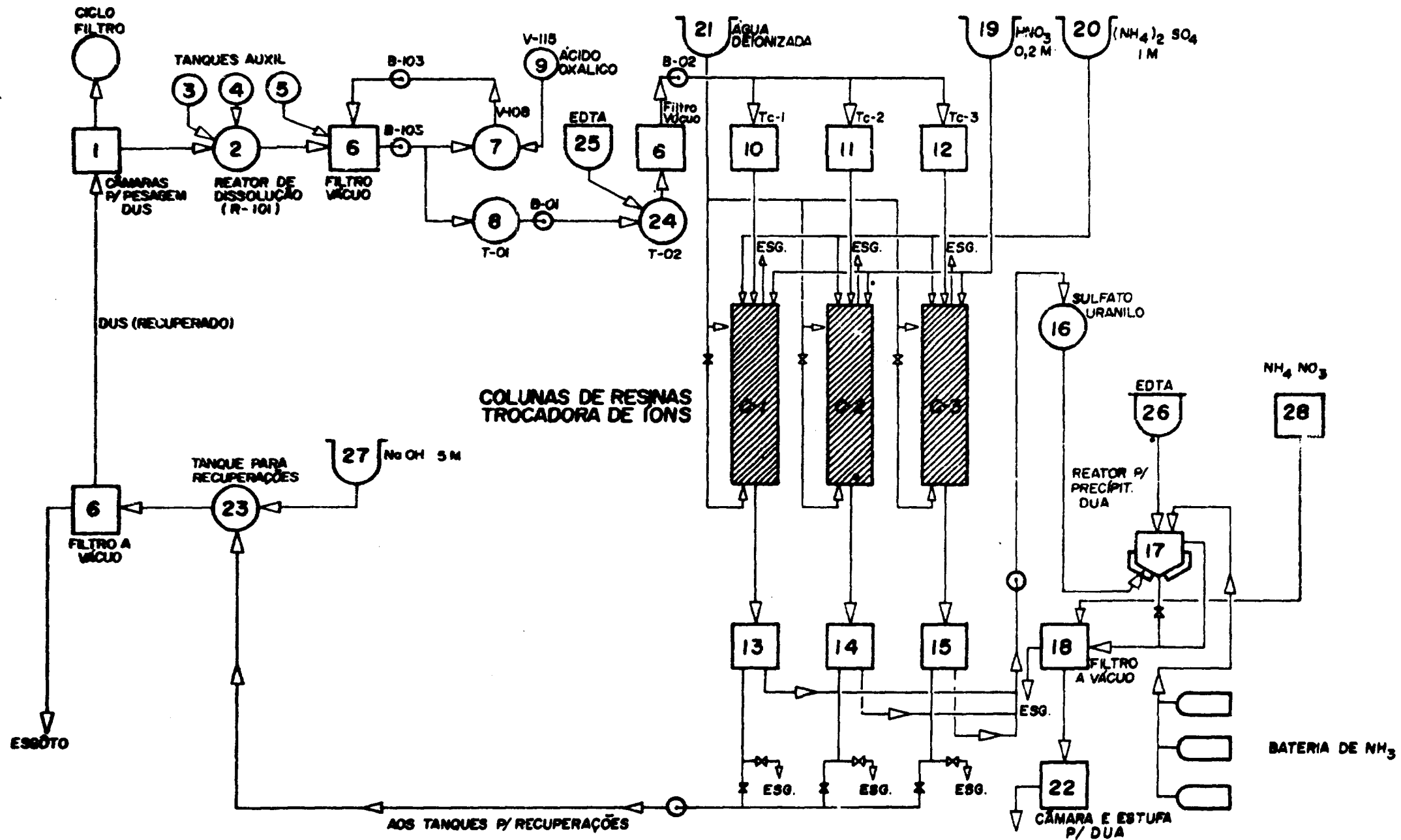
Estas operações e suas finalidades serão descritas pormenorizadamente.

A.2 - Funcionamento da planta piloto e suas operações conforme fluxograma

A.2.1 - Dissolução fracionada do DUS

O processo químico na planta piloto à base de troca iônica usa nitrato de urânio como solução inicial. Esta é obtida por tratamento do DUS com ácido nítrico. A dissolução é feita fracionadamente e tem como finalidades:

FIG. 2 - FLUXOGRAMA DA USINA PILOTO DE PURIFICAÇÃO DE URÂNIO PELO PROCESSO DE TROCA- IÔNICA



LEGENDA

- | | | | |
|---|----------------------------------------------------------------------------------------------|---|---------------------------------------------------------|
| ① | Câmara envidraçada c/ capota de acrílico com exaustor para pesagem do DUA. | ⑮ | Tanque para recolher os efluentes da coluna C-3. |
| ② | Reator de dissolução do DUS.(preparação do nitrato de uranilo). | ⑯ | Tanque de Sulfato de Uranilo puro (eluído das colunas). |
| ③ | Tanque com ácido nítrico para alimentação do reator de dissolução 2. | ⑰ | Reator para precipitação do DUA. |
| ④ | Tanque para recolhimento de água de lavagem I e utilizada no reator 2. | ⑱ | Filtro a vácuo para DUA. |
| ⑤ | Tanque para recolhimento de água de lavagem II e utilizada para a lav. II no filtro a vácuo. | ⑲ | Tanque de ácido nítrico para lavagem das colunas. |
| ⑥ | Filtro a vácuo. | ⑳ | Tanque de Sulfato de Amônio. |
| ⑦ | Tanque para precipitação do oxalato de tório | ㉑ | Tanque de Água Deionizada. |
| ⑧ | Tanque para estocagem do nitrato de U. | ㉒ | Câmara com estufa para DUA. |
| ⑨ | Tanque com sol. de ácido oxálico a 6% . | ㉓ | Tanque para recuperação de U dos efluentes . |
| ⑩ | Tanque de nitrato de uranilo para alimentação da coluna C-1. | ㉔ | Tanque para complexação. |
| ⑪ | Idem idem para coluna C-2 . | ㉕ | Tanque para EDTA . |
| ⑫ | Idem idem para coluna C-3 . | ㉖ | Tanque para EDTA . |
| ⑬ | Tanque para recolher os efluentes da coluna C-1. | ㉗ | Tanque para hidróxido de Sódio. |
| ⑭ | Idem idem da coluna C-2. | ㉘ | Tanque para nitrato de amônio. |

a) dissolver o concentrado de urânio (com solubilização de aproximadamente 99,5% do urânio) e transformá-lo em nitrato de uranilo.

b) obter soluções clarificadas de nitrato de uranilo contendo 270 a 300 g/l em U e exibindo boas características de filtrabilidade.

c) promover, já na etapa de dissolução, uma descontaminação parcial de algumas impurezas presentes, como tório, terras raras, fósforo, sílica e ferro.

d) preparar soluções de nitrato de uranilo deficientes em ácido, em condições ótimas para alimentar as colunas de troca iônica, facilitando a sorção do íon uranilo.

e) obter uma descontaminação parcial, mas significativa, de tório-234 (UX_1), principal contribuinte da radioatividade natural no concentrado de urânio usado, diminuindo assim o nível de radiação na planta piloto.

A.2.2 - Diuranato de sódio

O concentrado de urânio até agora usado nos trabalhos de purificação no IEA é o diuranato de sódio obtido pelo processamento industrial da monazita⁽⁶⁾ pela Administração da Produção da Monazita, em São Paulo, e contendo como impurezas principais: sódio, tório e terras raras, ferro, silício e fósforo. A Tabela 1 apresenta a composição média deste sal bruto de urânio⁽⁹⁾.

A.2.3 - Obtenção do nitrato de uranilo

A preparação de soluções clarificadas de nitrato de uranilo é feita pela dissolução fracionada deste diuranato de

TABELA 1: COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO DIURANATO DE SÓDIO

Elemento	%
U como U ₃ O ₈	79,5
B	0,0002
Cu	0,001
V	0,004
Mo	0,0005
As	0,01
P como PO ₄	0,3
S como SO ₄	1,5
F	0,02
Halogênios	0,015
Th como ThO ₂	3,0(*)
Terras raras	0,2
Sm+Eu+Gd+Dy	0,02 max.
Fe	0,1
Cd	0,007
Pb	0,015
Ti	0,015
Si como SiO ₂	1,4
Na como Na ₂ S	9,2

(*) variável de 0,3 a 8,0%

sódio com ácido nítrico; os detalhes e resultados das experiências de dissolução em laboratório foram publicados⁽⁷⁾. Com pequenas modificações, esta técnica foi posta em prática na planta piloto de troca iônica.

A.2.4 - Equipamento

Para a obtenção das soluções de nitrato de urânio a área de dissolução do concentrado de urânio (DUS) na Planta Piloto compreende duas secções:

A.2.4.1 - Secção 1: Câmara protetora para abertura dos tambores de DUS e aliquotagem.

Nesta câmara de segurança, provida de um sistema de exaustão e filtros, é feita a abertura dos tambores de diuranato de sódio. Esta câmara tem paredes inteiriças de vidro de modo que o operador pode ser observado do lado de fora pelo pessoal da proteção radiológica, facilitando assim o trabalho

de inspeção e proteção ao trabalhador, que poderá ser orientado do lado de fora pelos especialistas em proteção radiológica. Esta câmara possui também um capela construída em acrílico transparente, sob a qual o tambor de DUS é aberto, o sal retirado do interior do tambor e transferido para recipientes de acrílico, pesado e preparado para ser transportado ao reator químico de dissolução.

Esta capela de acrílico mede 1400 x 1000 x 800 mm e está ligada a um exaustor também construído em plástico (PVC), com aspiração de 1 m³/segundo.

A figura 3 mostra a câmara de segurança, vendo-se a capela e tubulação do sistema de exaustão e um trabalhador colocando o tambor de DUS para sua abertura. A figura 4 mostra a retirada do DUS do tambor e sua transferência para o recipiente de acrílico, no qual é pesado e transportado para o reator químico de dissolução.



FIGURA 3: Câmara de Segurança com capelas e exaustor para pesagem de sais de urânio (DUS e DUA).



FIGURA 4: Operação de transferência e Pesagem do diuranato de sódio (DUS).

Êstes recipientes de acrílico transparente têm capacidade de 25 kg cada, com um diâmetro de 250 mm x 550 mm de altura na sua parte cilíndrica, providos de tampa na sua parte superior, para proteção durante o transporte, e com válvula tipo diafragma, abertura de 150 mm, na parte inferior, para descarga do DUS dentro do reator químico de dissolução (R-101). Foram construídos de tal modo a possibilitarem uma perfeita adaptação na boca do reator químico, não havendo contaminação de pó de DUS para o exterior. A planta piloto opera com 6 destes recipientes. A figura 5 mostra 4 destes recipientes já carregados com DUS e prontos para serem encaminhados à área de dissolução. A figura 6 mostra um destes recipientes, também carregado com DUS, mostrando em pormenor a válvula diafragma e dispositivo para adaptação no reator químico de dissolução.

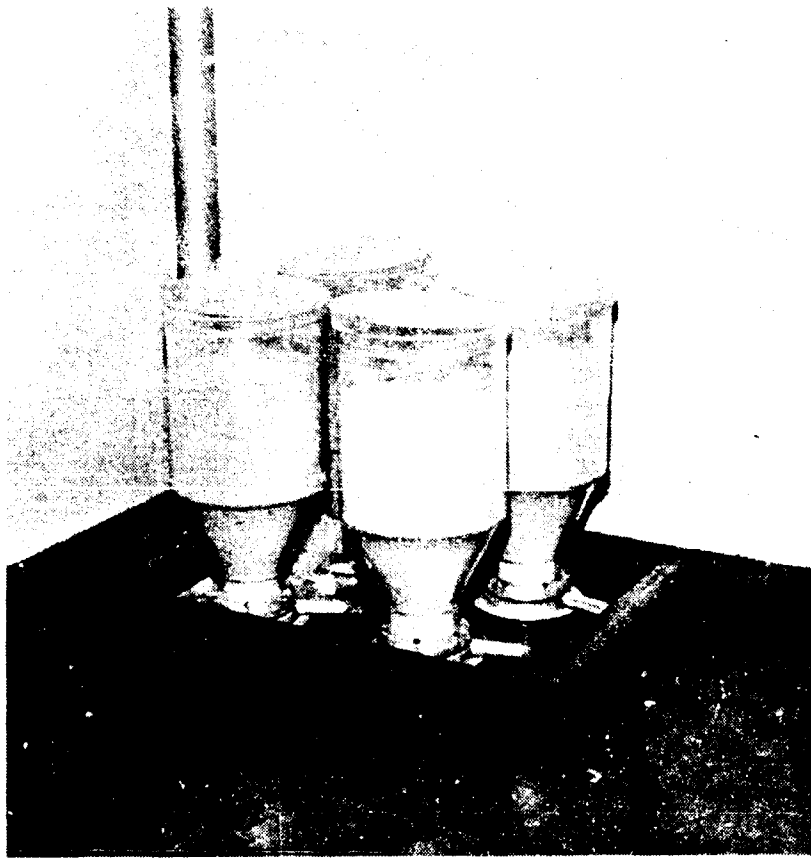


FIGURA 5: Recipiente de acrílico para carga do DUS no reator de dissolução.



FIGURA 6: Recipiente de acrílico para introdução de DUS, no reator de dissolução, mostrando pormenor da válvula de diafragma.

Ainda tendo em vista o asseio e a proteção do trabalhador, esta câmara de segurança está ligada a um ciclo-filtro, com capacidade de aspiração de $2 \text{ m}^3/\text{segundo}$, com motor elétrico de 6 CV e rotor tipo "Siroco". O ciclo-filtro é totalmente construído em plástico PVC, medindo 1500 mm de diâmetro x 3000 mm de altura, possuindo internamente 32 mangas de ar em tecido de nylon, permitindo a passagem do ar para o exterior e re-
tendo pó fino de DUS que é recolhido em uma gaveta inferior, para posterior aproveitamento. As figuras 7a e 7b mostram o ciclo-filtro localizado no exterior do prédio da DEQ.

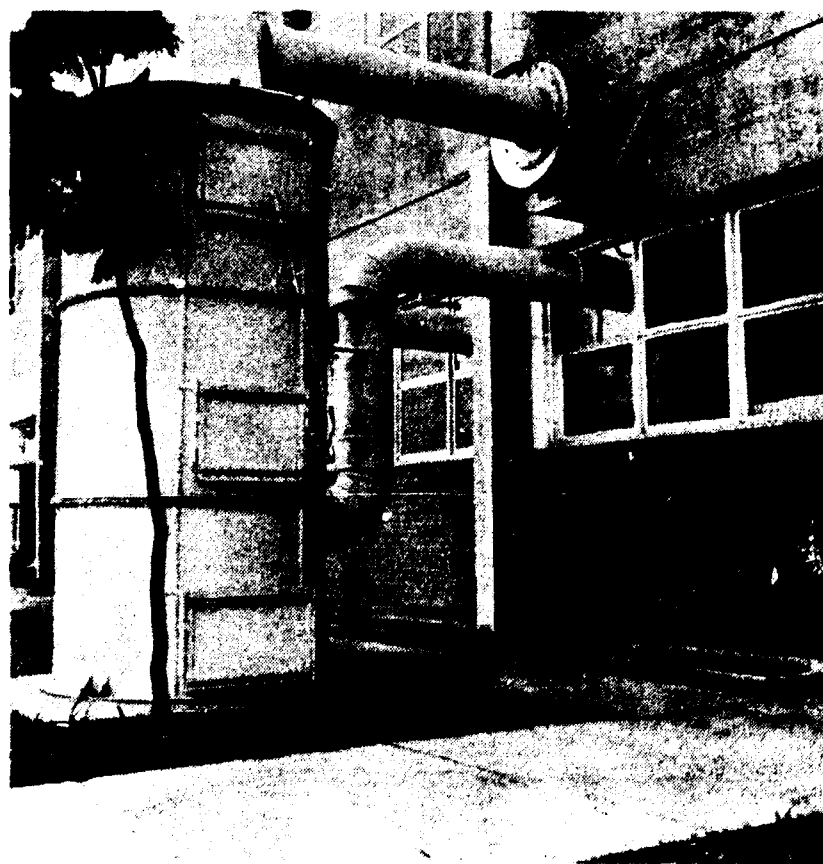


FIGURA 7A: Ciclo-filtro para exaustão das câmaras de segurança (DUS e DUA).

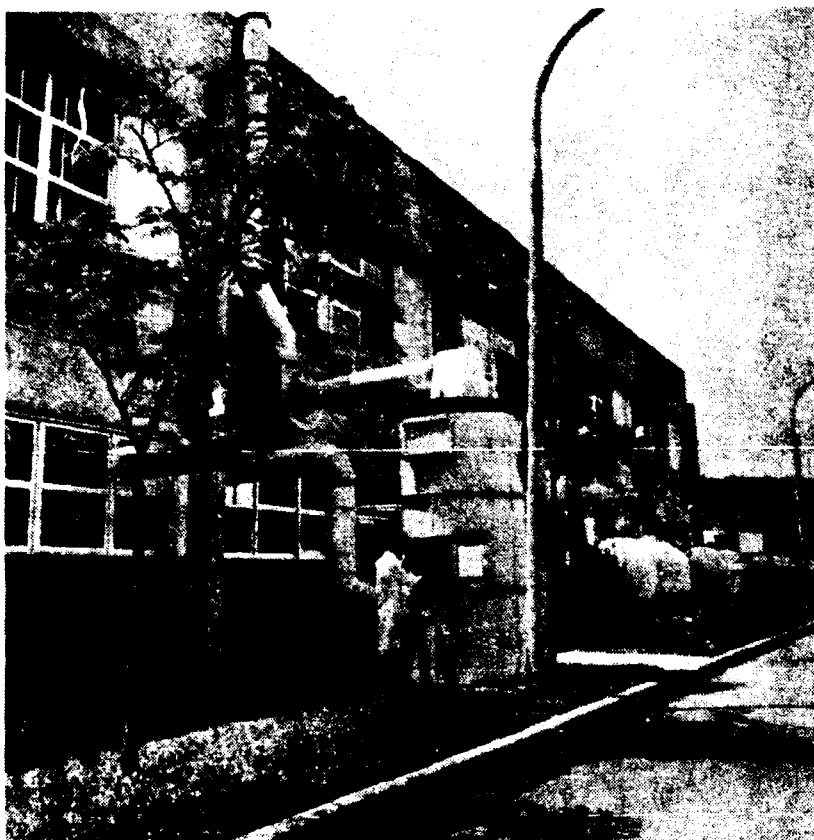


FIGURA 7B: Vista panorâmica da usina piloto, vendo-se o ciclo-filtro e os tanques de ácido nítrico e hidróxido de sódio.

A.2.4.2 - Secção 2: Reator químico para dissolução do DUS e filtro.

Esta Secção 2 constitui a área de dissolução onde o concentrado de urânio é dissolvido para a preparação do nitrato de uranilo. Está provida com um reator químico para a dissolução do concentrado, um filtro a vácuo e um tanque para estocagem da solução de nitrato de uranilo.

O reator químico para a dissolução do DUS é construído em aço inoxidável 316, com uma capacidade para 300 litros, provido de camisa para aquecimento com vapor ou resfriamento por circulação de água; tem ainda uma sonda para indicador-controlador-registrador de temperatura, uma sonda para indicador-controlador de pH (o instrumento comanda a válvula de admissão de ácido nítrico), entrada para água deionizada, águas de la

vagem das operações anteriores, tubo de descarga para gases, mexedor ligado a um conjunto moto-redutor que trabalha a 85 rpm.

A figura 8 mostra o reator químico de dissolução R-101 (no fluxograma da figura 2, nº 2), tendo já adaptado o recipiente acrílico contendo aproximadamente 20 kg de DUS e pronto para iniciar a admissão do pó para o interior do reator. A figura 9 mostra o filtro a vácuo (no fluxograma da figura 2, nº 6), já recebendo do reator químico R-101 a solução de nitrato de urânio a ser filtrada.

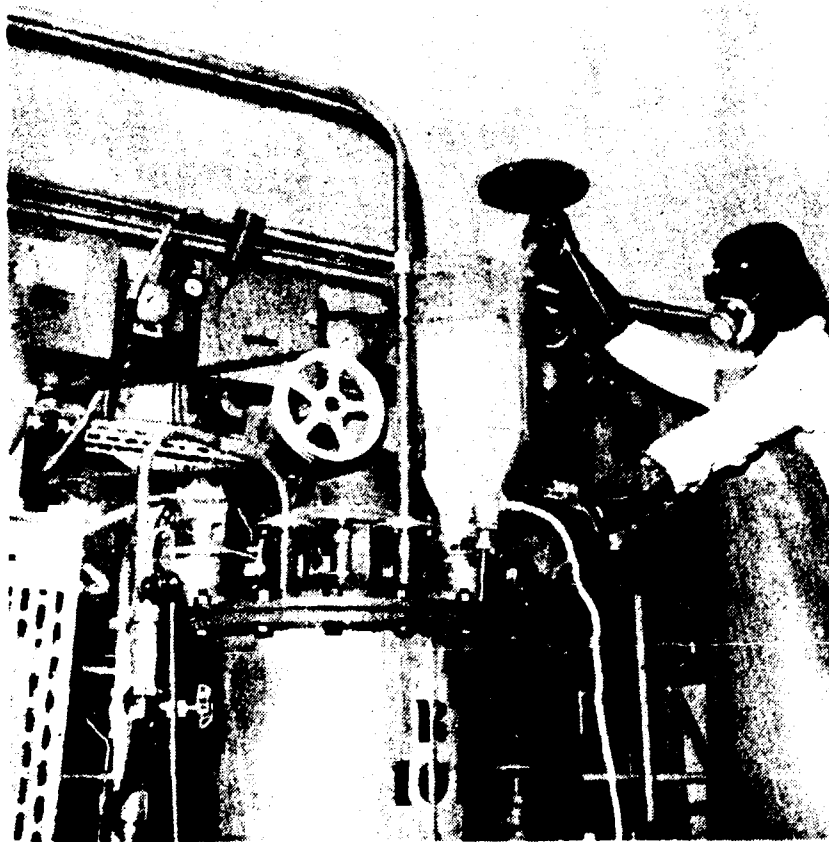


FIGURA 8: Reator de dissolução sendo carregado com diuranato de sódio (DUS).

O filtro a vácuo é construído em aço inoxidável 316, com uma área filtrante de 70 dm^2 , é montado com duas lonas superpostas (por medida de segurança) e foi construído em dimensões tais a comportar o volume de uma dissolução feita no reator químico R-101.

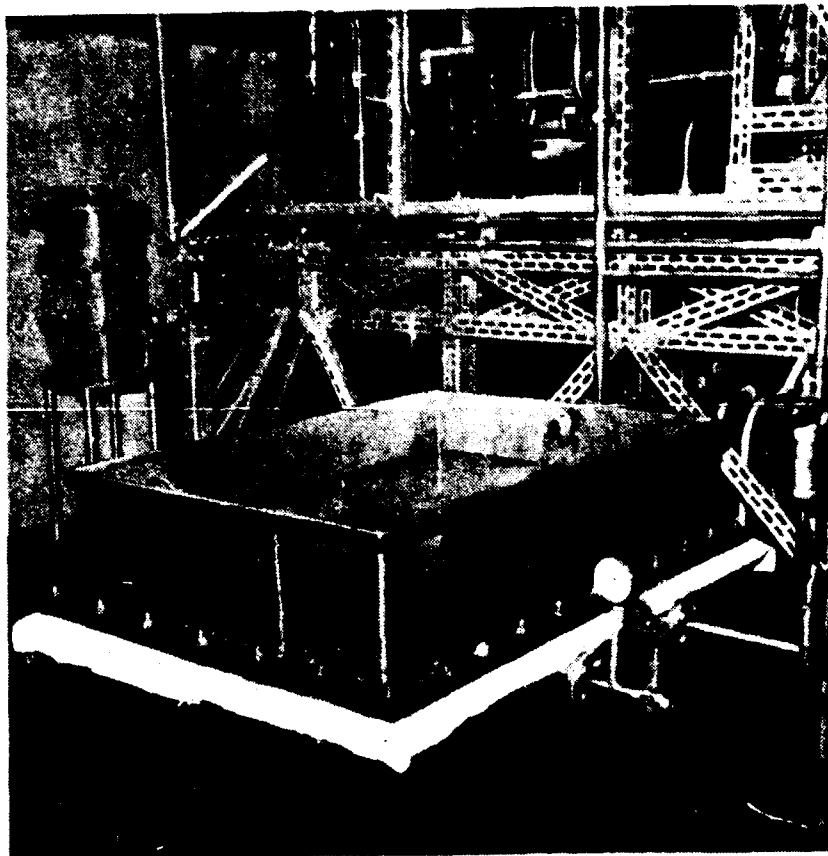


FIGURA 9: Filtro a vácuo e filtração do nitrato de urânio em lona.

Após a filtração, a solução de nitrato de urânio é bombeada para um tanque-depósito construído em aço inoxidável 304 (V-108), com capacidade para 1100 litros.

A.2.5 - Operação de dissolução do diuranato de sódio

A dissolução do DUS para a preparação de soluções de nitrato de urânio destinadas a alimentar as colunas de troca iônica é feita de modo descontínuo. Em cada dissolução é usada uma carga de 60 quilos de DUS não-calcinado (isto é, apenas secado a 110°C), obtendo-se soluções clarificadas e quimicamente estáveis de nitrato de urânio, numa faixa de concentração de 270 a 300 g/l em U. Estas soluções apresentam boas condições de filtrabili-

dade, são deficientes em ácido, sendo obtidas num pH 1,5 ótimo para a operação posterior de descontaminação de tório e lantanídeos por precipitação com ácido oxálico. A dissolução fracionada tem a vantagem adicional de uma pré-descontaminação de impurezas, removendo, em média, 30-40% de tório (os elementos das terras raras acompanham o tório), 75-85% de fósforo, 30% de sílica e 40-45% de ferro. Em média a dissolução do urânio atinge 99,0-99,8%.

A sequência de etapas na dissolução do DUS é a seguinte:

1. Colocam-se no reator químico R-101, 82,5 litros de água de levagem (estas soluções contêm pouco urânio) estocada no depósito nº 4 (fluxograma, figura 2, nº 4), estando o agitador em movimento. Não havendo solução disponível no depósito 4, usa-se água deionizada para esta operação.

2. Na câmara de segurança pesam-se 60 quilos de DUS em 3 ou 4 recipientes de acrílico. Adapta-se o recipiente ao reator R-101, abre-se a válvula de diafragma e transfere-se o DUS para o interior do reator químico. A descarga de cada recipiente é feita em aproximadamente 5 minutos.

3. Terminada a introdução de 60 quilos de DUS no reator químico R-101, são introduzidos 30 litros de ácido nítrico concentrado (HNO_3 15,8M), estocado no depósito nº 5 (fluxograma, figura 2). A introdução do ácido nítrico é feita sob agitação e controlada para ser terminada em 30 minutos. Com a adição do ácido a temperatura da reação sobe até 50-60°C. Durante a entrada do ácido a válvula do tanque nº 5 (depósito de HNO_3) é controlada automaticamente pelo indicador-controlador de pH instalado no painel de instrumentos (figura 10), de modo que ao atingir o valor escolhido, pH 1,5, indicado pelo pH metro, a válvula se fecha.

4. Terminada a introdução do ácido nítrico, inje-

ta-se vapor na camisa de aquecimento do reator R-101 até atingir 30°C , mantendo-se esta temperatura durante 30 minutos. Esta válvula de vapor é do tipo pneumático e comandada pelo indicador-controlador-registrador de temperatura situado no painel, de modo que permite controlar o tempo de aquecimento através do registro gráfico da operação.

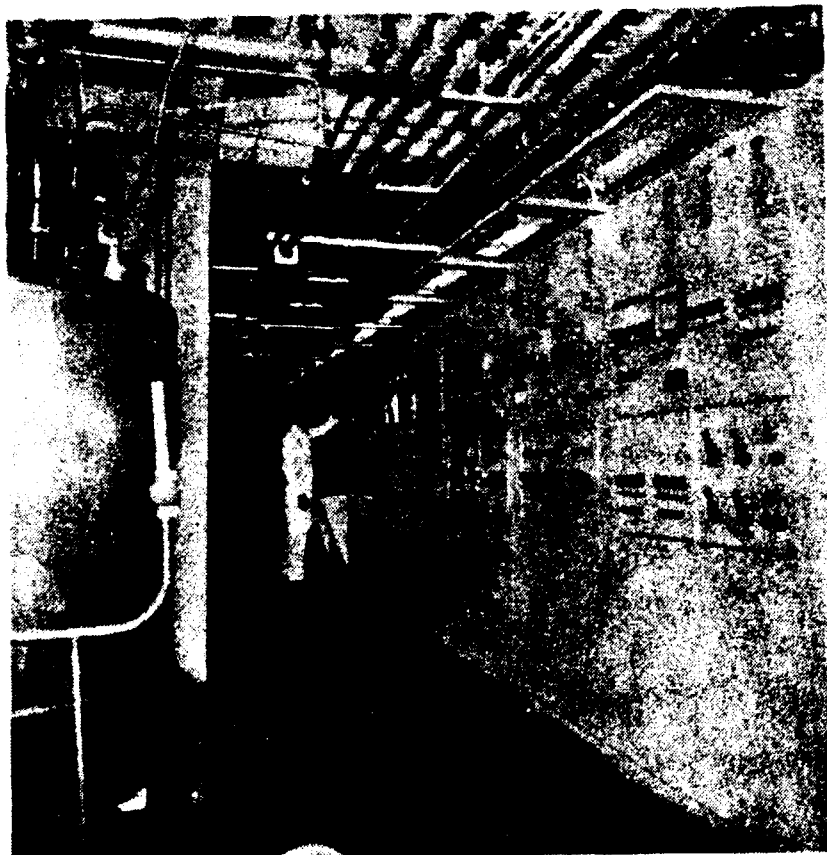


FIGURA 10: Painel de instrumentos e de comando das plantas pilôtos de purificação de urânio (troca iônica e solventes).

5. Ao completar os 30 minutos de aquecimento, desliga-se o vapor e descarrega-se o condensado da camisa de aquecimento, para em seguida dar entrada de água fria, deixando a temperatura descer para $65-70^{\circ}\text{C}$.

6. Neste ponto, adicionam-se 1200 gramas de Celite 505, isto é, aproximadamente 2% Celite/DUS, e deixa-se agitar mais 5 minutos.

7. Abre-se a válvula de descarga do reator R-101 e deixa-se a solução de nitrato de urânio cair no filtro a vácuo (fluxograma figura 2, nº 6 e figura 9), aplicando-se o vácuo. O tempo médio de filtração é de 10 minutos e o volume da solução é de aproximadamente 115 litros.

8. Terminada a filtração, a torta residual é levada no próprio filtro com 30 litros de água ... deionizada, para remover o urânio residual. Esta lavagem é feita em duas etapas, usando-se 15 litros por vez. As águas de lavagem são adicionadas ao filtrado (nitrato de urânio) principal, estocado na parte inferior do próprio filtro.

9. O filtrado (solução de nitrato de urânio) é enviado ao depósito V-108 (fluxograma figura 2, nº 7), por meio da bomba B-103.

10. Lava-se novamente a torta residual com mais 30 litros de água deionizada, sendo esta lavagem enviada ao depósito nº 4 (fluxograma figura 2, nº 4), para posterior uso na nova dissolução do DUS.

11. A torta residual é retirada do filtro, pesada e uma alíquota enviada aos laboratórios analíticos. Uma análise típica de uma destas tortas residuais é vista na Tabela 2.

TABELA 2: TORTA RESIDUAL OBTIDA NA DISSOLUÇÃO DO DUS

Pêso da Torta úmida	3000 g
% de unidade	55 %
Pêso da torta seca	1350 g
% de U na torta seca	7 a 8 %

Observa-se assim que há uma retenção de urânio na torta residual correspondente a 0,2 - 0,3% do U total contido no DUS dissolvido, isto é, a dissolução atinge 99,7-99,8% do U total.

A solução de nitrato de uranilo (filtrado) é límpida e após receber as águas de lavagem e homogeneizada, totalizando 145 litros por dissolução, apresenta os seguintes valores médios:

Solução de Nitrato de Uranilo

Volume	145 litros
Concentração de urânio, em U:	270-300 g/l
Fósforo, como P_2O_5	312 mg/l
Ferro, como Fe	183 mg/l
pH	1,5

A.3 - Descontaminação de tório e terras raras por precipitação com ácido oxálico

A.3.1 - Condições de precipitação

Uma descontaminação relativamente alta para tório e elementos das terras raras é obtida pela precipitação direta destes elementos na solução de nitrato de uranilo com ácido oxálico, contanto que sejam convenientemente ajustados os seguintes parâmetros:

- a) concentração de urânio;
- b) concentração do ácido oxálico no nitrato de uranilo;
- c) pH de precipitação dos oxalatos;
- d) tempo de reação;
- e) concentração de Tório + Terras Raras (isto é, relação $(Th + TR)/U$).

A precipitação é feita à temperatura ambiente, obtendo-se uma descontaminação de 94-98% de Tório + Terras Raras nas

condições ótimas; a coprecipitação do oxalato de urânio é desprezível e os oxalatos obtidos são facilmente filtráveis.

A separação de tório e lantanídeos como oxalatos é largamente empregada em procedimentos analíticos, sendo aqueles elementos separados de muitos outros elementos em meio ácido. Embora um grande excesso de ácido oxálico seja reclamado como um requisito para complexar íons como Fe^{3+} e UO_2^{2+} (caso contrário a precipitação de tório e terras raras não é alcançada, pelo menos do ponto de vista analítico) neste trabalho mostramos que foi possível atingir ótima precipitação de Th e TR sem adicionar ácido oxálico em excesso.

Para a aplicação desta descontaminação usando ácido oxálico foi feito o estudo das condições ideais nas quais era possível a precipitação dos oxalatos de Th e TR sem adição de excesso de ácido oxálico. Deve-se ter em vista que um excesso de ácido oxálico seria necessário para satisfazer a complexação total do íon UO_2^{++} , mas isso traria como consequência uma séria perturbação na sorpção do urânio pela resina catiônica. A sorpção do urânio seria baixa, uma vez que o íon oxalato forma com o íon UO_2^{++} complexos de natureza aniônica.

A.3.2 - Estudos de precipitação de oxalatos de tório e terras raras no nitrato de urânio

Antes da aplicação da descontaminação de tório e terras raras com ácido oxálico em escala piloto, foi cumprida extensa programação em laboratório, com a finalidade de buscar as condições ótimas da precipitação daqueles elementos, sem perda de urânio ou sem formação de complexos aniônicos do íon UO_2^{++} com ácido oxálico.

Estudos realizados nos laboratórios da Divisão de

Engenharia Química demonstraram que a relação (Th + TR)/U ou Th/U tem grande efeito na precipitação dos oxalatos de tório e terras raras. Quando a relação Th/U é pequena ocorre precipitação de oxalato de urânio, e quanto menor a relação Th/U maior é a precipitação de oxalato de urânio para a mesma concentração de ácido oxálico na solução de nitrato de urânio. Esta indesejável precipitação de oxalato de urânio pela adição de ácido oxálico à solução de nitrato de urânio é vista na Tabela 3 em função da concentração de urânio e do pH inicial da solução de urânio.

TABELA 3: PRECIPITAÇÃO DE OXALATO DE URÂNIO EM SOLUÇÃO DE NITRATO DE URÂNIO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE U.

Th/u = 0,5% (massa/massa). Ácido oxálico/U = 6%. Tempo de reação .. (após adição de ac. oxálico): 5 hs. Temperatura ambiente.		
Urânio, g/l em U	Urânio precipitado como oxalato (%U)	pH
75	4,0	1,4
100	6,7	1,8
100	12,0	0,8
140	26,4	1,7
230	41,5	1,4

Para relações Th/U (massa/massa) maiores que 0,5% (usada nas experiências da Tabela 3), a descontaminação de tório é maior e a precipitação do oxalato de urânio é desprezível até 150 g/l em U, como também o tempo de reação para a precipitação dos oxalatos de tório e lantanídeos é pequeno, como pode ser visto na Tabela 4.

Estes estudos em laboratório indicaram ainda que as condições ideais para o carregamento (saturação) da coluna de troca iônica são: solução de nitrato de urânio de concentração 75 a 80 g/l em U e pH ao redor de 1,8.

TABELA 4: PRECIPITAÇÃO DE OXALATO DE URANILO EM SOLUÇÃO DE NITRATO DE URANILO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO.

Th/U = 1%. Ác. oxálico/U = 6%. Tempo de reação (após adição do ác. oxálico): 2 horas. pH inicial 1,8. Temperatura ambiente.	
Concentração de Urânio g/l em U	Precipitação de U como oxalato de urânio % de U
75	desprezível
80	desprezível
85	desprezível
90	desprezível
95	desprezível
100	desprezível
105	desprezível
115	desprezível
125	desprezível
150	desprezível
180	4,0

A.3.3 - Descontaminação de tório e terras raras como oxalatos, em escala piloto

Com os resultados obtidos em laboratório passou-se à sua aplicação na planta piloto de purificação de urânio por troca iônica. Nesta usina piloto o nitrato de urânio obtido na operação de dissolução fracionada é diluído para 80-85 g/l em U e em seguida, a esta solução, é adicionada solução de ácido oxálico de 60 g/l, ajustando, no final da operação, a relação ácido oxálico/urânio = 6%. Para esta precipitação dos oxalatos a relação Th/U é mantida ao nível de 1%. Nestas condições a descontaminação de tório (e também de terras raras) alcança 94-97%. Esta precipitação é feita à temperatura ambiente.

Numa operação de descontaminação típica na planta piloto usam-se 480 litros de solução de nitrato de urânio de 80-85 g/l em U (38,4 a 40,8 kg de U). Após a precipitação com ácido oxálico, o precipitado de oxalatos apresenta os seguintes valores médios:

TABELA 5: PRECIPITADO DE OXALATOS

Pêso úmido	800 g
Umidade	35 %
Pêso sêco	520
Urânio no ppt sêco	19% (~100 g)

Observa-se pelos dados da Tabela 5 que os precipitados de oxalatos de tório e terras raras arrastam uma quantidade de urânio equivalente a 0,20-0,25% do urânio total na solução de nitrato de uranilo. Estas tortas de oxalatos são estocadas até acumular uma quantidade suficiente para serem reprocessadas.

A.3.4 Importância da relação Th/U na precipitação de tório e terras raras com ácido oxálico

Para a precipitação de tório e lantanídeos como oxalatos, diretamente no meio da solução de nitrato de uranilo, a relação Th/U tem grande efeito. Foram feitos por nós estudos procurando obter a otimização para esta precipitação de tal modo a obter o máximo de precipitação de tório e terras raras (alta descontaminação) e o mínimo de coprecipitação de urânio, usando-se uma quantidade mínima de ácido oxálico.

A solução de nitrato de uranilo preparada por dissolução fracionada do DUS tem uma relação Th/U variando de 0,3 a 1,0%. Ficou demonstrado que a descontaminação de tório e terras raras é melhor para relações Th/U altas, enquanto a precipitação do oxalato de uranilo (indesejável) é baixa para relações Th/U elevadas. Os estudos de otimização permitiram concluir que é conveniente manter a relação Th/U em valores mais altos, escolhido no nível de 1%, e a quantidade máxima de ácido oxálico adicionado em 6% calculado sobre urânio. Portanto, quando o nitrato de uranilo tem uma relação Th/U menor que 1%, a adição de nitrato de tório é

feita intencionalmente para atingir aquele valor antes de se proceder à precipitação dos oxalatos.

A.3.5 - Importância do tempo de reação na precipitação dos oxalatos de tório e terras raras em nitrato de urânio.

O tempo de reação após a adição da quantidade total de ácido oxálico tem algum efeito, a precipitação máxima ocorrendo ao redor de 3 horas de agitação, após o que observa-se pequena redissolução do oxalato de tório. Os dados da Tabela 6 ilustram bem a descontaminação de tório (e terras raras) em função do tempo de reação.

TABELA 6: DESCONTAMINAÇÃO DE TÓRIO COMO OXALATO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO

Nitrato de urânio: 75 g/l em U, pH inicial: 1,8 Th/U = 1%. Ácido oxálico/U = 6%. Temperatura ambiente.	
Tempo de reação (horas)	Tório precipitado %
0,5	89,0
1,0	93,0
1,5	93,5
2,0	94,5
2,5	95,7
3,0 (inflexão)	97,5
3,5	94,0

A figura 11 mostra os resultados dos estudos feitos em laboratório comparando-se a precipitação dos oxalatos de tório e terras raras em soluções de nitrato de urânio cuja diferença única está na relação Th/U. Verifica-se nesta figura que a relação Th/U = 1% (curva B) tem a precipitação dos oxalatos mais rápida e com maior descontaminação. Ao atingir 40 minutos após o final da adição de ácido oxálico a descontaminação do tório já atingiu 81,5%, alcançando o ponto de inflexão (no qual a precipitação é máxima) ao completar 3 horas, obtendo-se aí uma desconta-

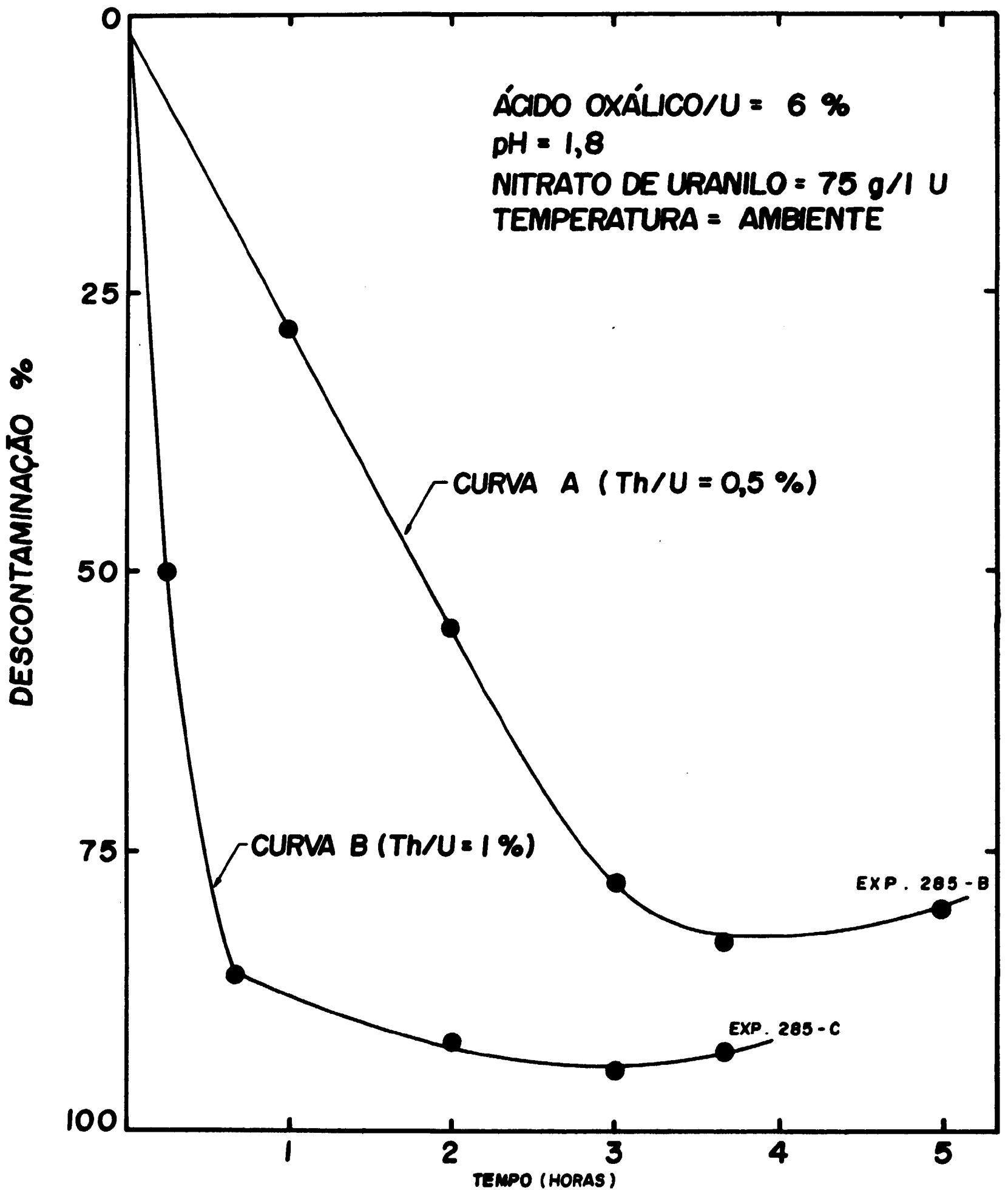


FIG. II DESCONTAMINAÇÃO DO Th+TR COMO OXALATOS. TEMPO DE REAÇÃO EM FUNÇÃO DA RELAÇÃO Th/U

minação de 94,5%. A curva A, entretanto, mostra a descontaminação de tório numa solução de nitrato de uranilo de mesmas características da anterior, porém, num nível de Th/U = 0,5%, observando-se então que a descontaminação é mais lenta, só alcançando 83% no final de 3,7 horas.

A.3.6 - Importância da concentração do ácido oxálico na solução de nitrato de uranilo.

A concentração do ácido oxálico na solução de nitrato de uranilo exerce um forte efeito na descontaminação de tório e terras raras, influenciando também no tempo de inflexão (onde a precipitação dos oxalatos é máxima). Para soluções de nitrato de uranilo cujas concentrações variam de 70 a 100 g/l em U a descontaminação de tório e terras raras é significativa a partir de uma concentração de ácido oxálico tal a manter uma relação ácido oxálico/urânio = 4,0%. Abaixo deste nível a precipitação é baixa. A descontaminação de tório e terras raras aumenta com o aumento da relação ácido oxálico/urânio, obtendo-se descontaminações bem elevadas quando se atinge 6%. Adição de maior quantidade de ácido oxálico diminui o tempo de inflexão, como pode ser visto pelos dados da Tabela 7. Porém, por outro lado, usando-se maior excesso de ácido oxálico inicia-se a precipitação de oxalato de uranilo e a formação de espécies aniônicas do íon UO_2^{++} com os íons $C_2O_4^{--}$. Estes dois fenômenos são indesejáveis e devem ser evitados, tendo-se em vista a posterior sorção do íon UO_2^{++} numa resina catiônica forte.

TABELA 7: DESCONTAMINAÇÃO DE TÓRIO E TERRAS RARAS EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO ÁCIDO OXÁLICO

Nitrato de uranila: 75 g/l U, Th/U = 1%, pH inicial: 1,8		
Ácido Oxálico/Urânio (%)	Descontaminação de Th (%)	Tempo de Inflexão horas
4,5	77,0	4,5
6,0	96,3	2,7
6,0	96,6	2,7
6,0	97,6	3,0
7,5	96,5	2,0
7,5	95,0	2,5

A.3.7 - Efeito do pH na descontaminação de tório e terras raras com ácido oxálico

O pH inicial da solução de nitrato de uranilo mostrou ter pouco efeito (experiências em laboratório) na precipitação dos oxalatos de tório e lantanídeos se mantido no intervalo 0,7-2,5, contanto que se garanta uma relação Th/U no nível de 1% ou mesmo maior. Os resultados de uma série de experiências são vistos na Tabela 8.

TABELA 8: DESCONTAMINAÇÃO DE TÓRIO COM ÁCIDO OXÁLICO EM FUNÇÃO DO pH INICIAL E DO TEMPO DE REAÇÃO

Nitrato de uranilo: 80 g/l em U; Th/U = 1%; Ácido Oxálico/U = 6%									
Tempo de Reação (horas)*	pH	0,75	1,2	1,4	1,6	1,8	2,25	2,5	2,8
	Descontaminação de Tório (%)								
1,0		87,8	92,5	86,0	92,8	84,7	90,6	89,7	0
1,5		92,8	94,4	91,1	94,7	90,6	92,2	92,2	15,6
2,0		93,8	94,1	94,1	96,2	92,2	94,1	93,7	48,0
2,5		94,1	96,6	92,8	96,2	94,4	94,7	94,4	49,0
3,0		93,5	95,3	93,8	95,3	94,7	93,7	93,8	59,0

* contado após o final da adição do ácido oxálico

Na operação da planta piloto, entretanto, tendo - -se em vista um compromisso entre as várias etapas químicas do processo, o pH ótimo de descontaminação na precipitação dos oxalatos de tório e terras raras foi escolhido ao redor de 1,8 para uma

relação Th/U = 1,0%. Durante a operação da planta pilôto, estando em uso maiores volumes de soluções de nitrato de urânio, foi observado que o pH inicial mostrou ter influência acentuada no tempo de precipitação, conforme pode ser observado pelos resultados de algumas precipitações (Tabela 9).

TABELA 9: DESCONTAMINAÇÃO DE TÓRIO COM ÁCIDO OXÁLICO EM ESCALA PILÔTO

Nitrato de urânio: 80 g/l em U; Th/U = 1%, Ácido Oxálico/U = 6%				
Precipitação nº	Volume litros	pH inicial	Tempo de reação horas	Descontaminação Th (%)
19	630	2,4	6,5	92
20	625	2,4	5,0	89
22	665	1,8	3,5	90
23	537	1,8	3,5	94
24	542	1,8	3,5	92
33	480	1,8	3,5	97
35	470	1,8	3,5	94
36	480	1,8	3,5	94

A.3.8 - Operação de precipitação dos oxalatos de tório e terras raras na planta pilôto

Na planta pilôto a solução de nitrato de urânio obtido na operação de dissolução fracionada do DUS é encaminhada ao reator químico V-108 (fluxograma, figura 2, nº 7) onde é diluída aproximadamente a 85 g/l em U e em seguida recebe adição de solução de ácido oxálico a 60 g/l para ajustar a relação ácido oxálico/urânio = 6%. Antes da adição do ácido oxálico é determinado o conteúdo de tório e feita adição de nitrato de tório, se necessário, para manter uma relação Th/U = 1%. A precipitação é feita à temperatura ambiente. Os dados de uma precipitação de oxalatos feita na planta pilôto estão reproduzidas abaixo:

Nitrato de urânio de 288 g/l U 143,0 l (41,164 kg U)
 Água deionizada 296,0 l
 HNO₃ 15,8M para ajustar pH a 1,8 1,2 l = 1,194 kg
 Nitrato de tório de 300 g/l em ThO₂ 0,8 l

Ácido oxálico 60 g/l	41,0 l
Volume final, c/ conc. de 85 g/l em U ..	482,0 l

Uma torta típica de oxalatos obtida na planta piloto apresentou os valores médios vistos na Tabela 5.

A.4 - Complexação das impurezas com EDTA

A descontaminação do tório e terras raras como oxalatos, descrita na etapa anterior, embora razoavelmente elevada (94-97%), não é completa. Além disso, a solução de nitrato de urânio após a filtração dos oxalatos, contém ainda vários contaminantes como cations, entre eles ferro como impureza predominante e cobre, cádmio, chumbo, titânio, zircônio como contaminantes menores. Outras impurezas estão presentes como ânions, como é o caso de boro, molibdênio, arsenico, fósforo, enxofre, halogênios e silício.

A planta piloto de purificação de urânio aqui descrita tem como processo químico central uma coluna de resina catiônica forte, na qual o urânio é fixado como cátion UO_2^{++} , os contaminantes aniônicos sendo eliminados no efluente. O ácido etilenodinitrilotetraacético (EDTA) foi escolhido⁽¹⁾ como agente complexante para estas impurezas metálicas, melhorando consideravelmente a purificação na coluna de resina catiônica.

EDTA é um agente complexante largamente usado para grande número de cations, complexando-os e transformando-os em especies aniônicas. Apenas poucos elementos formam com EDTA complexos não-carregados, como é o caso do tório. EDTA pode ser usado como agente complexante em grande faixa de pH. Cobre, ferro, tório, bismuto, zircônio, háfnio, por exemplo, estão entre aqueles elementos que são eficientemente complexados por EDTA em pH relativamente baixo, enquanto o íon UO_2^{++} não forma complexos com EDTA em pH baixo. Mesmo para aqueles cations que requerem pH mais elevado para

a formação de complexos com EDTA, sua descontaminação do íon urânio pode ser conseguida com o uso daquele complexante, pois suas constantes de estabilidade "efetiva" ou "aparente"⁽¹⁰⁾ é ainda alta em pH baixo.

A resina catiônica forte (usada na forma NH_4^+) é preferencialmente saturada pela sorção do íon UO_2^{++} quando a solução de nitrato de urânio é previamente tratada com EDTA (sal sódico ou sal de amônio) e o pH ajustado na faixa de 2,2 a 2,6. As soluções de nitrato de urânio das quais o tório e as terras raras foram removidos como oxalatos (etapa 2), recebem adição de EDTA enquanto a mistura é agitada, adicionando-se em seguida solução de NaOH 5M para acertar o pH na faixa indicada.

A.4.1 - Otimização da relação EDTA/U

Estudos de laboratório⁽⁵⁾ revelaram que existe uma relação mínima EDTA/U (massa/massa) na qual o agente complexante inicia a descontaminação de tório e ferro-III quando a solução de nitrato de urânio é percolada na coluna de resina catiônica forte. Foi estudada⁽⁵⁾ a descontaminação de tório em solução de nitrato de urânio fixando-se o íon UO_2^{++} numa coluna de resina catiônica, em função da relação EDTA/U, da vazão de carga, da concentração de urânio e da acidez da solução influente. Estes estudos permitiram concluir que abaixo de 2,5% EDTA/U praticamente não há descontaminação de tório, a descontaminação já sendo razoavelmente elevada para uma relação EDTA/U = 3%. O estudo da descontaminação de tório em função de pH da solução de nitrato de urânio mostrou uma descontaminação nula em pH 0, quando todo o tório é retido pela resina, atingindo-se uma descontaminação máxima de 75-80% do tório em pH 2,5. A figura 12 mostra o efeito da relação EDTA/U na descontaminação de tório em nitrato de urânio percolado numa resina catiônica tipo forte, a complexação com EDTA tendo

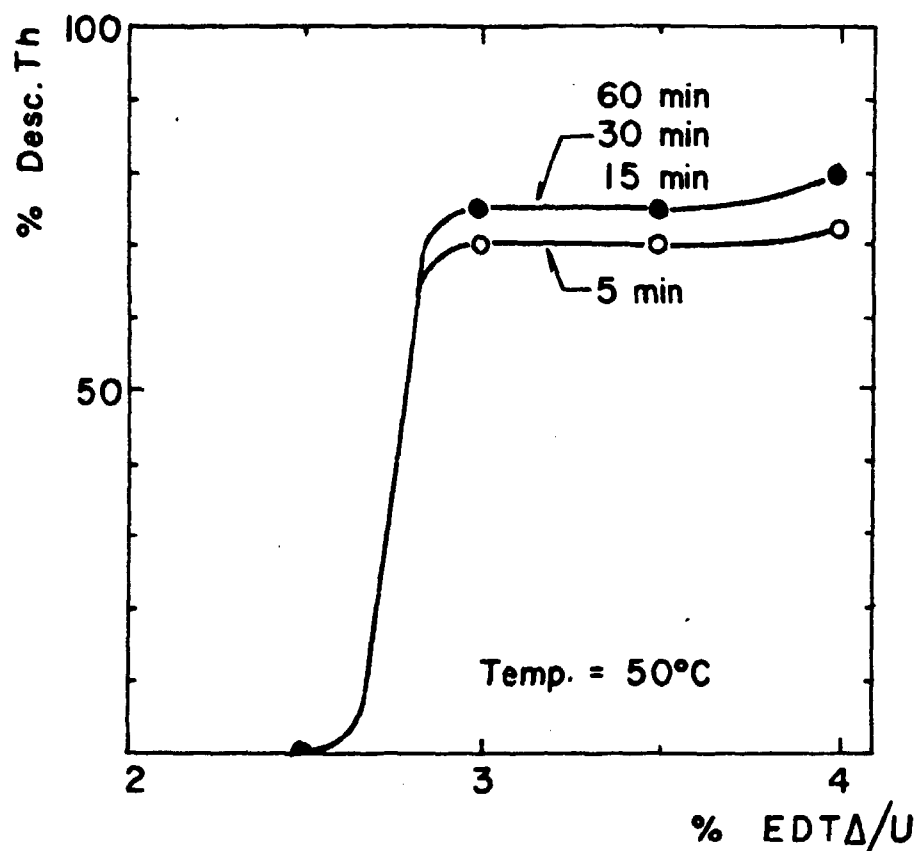


FIGURA 12: Efeito da % EDTA e do tempo de aquecimento na descontaminação do Tório.

sido feita em 5, 15, 30 e 60 minutos a 50°C . Para ser eficiente a complexação deve ser feita a quente. Pode ser observado pelos dados da figura 12 que a descontaminação de tório já é máxima para uma relação EDTA/U = 3%, a complexação feita a 50°C durante 15 minutos. A figura 13 mostra o efeito da temperatura e do tempo de complexação do tório numa relação EDTA/U = 4% para o sistema nitrato de urânio-resina catiônica forte. A figura 14 mostra o efeito do pH da solução de nitrato de urânio na descontaminação de tório pela resina catiônica, usando-se uma relação EDTA/U = 3%. A complexação com EDTA pode ser feita à temperatura ambiente (aproximadamente 25°C), mas neste caso deverá ser observado um tempo bem maior de complexação, para garantir a formação das espécies aniônicas. Na planta piloto a complexação com EDTA é feita à temperatura ambiente, observando-se um mínimo de dez horas de repouso para a sua consecução, antes de se fazer a saturação da resina catiônica com urânio.

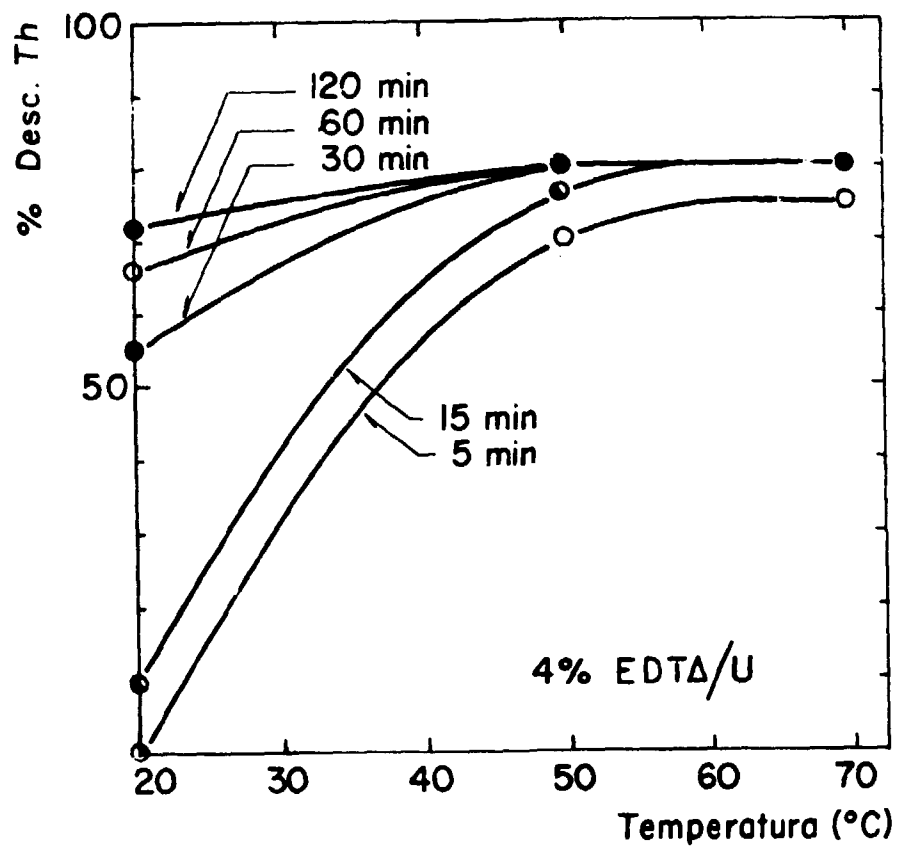


FIGURA 13: Efeito da temperatura e do tempo de aquecimento na descontaminação do Tório.

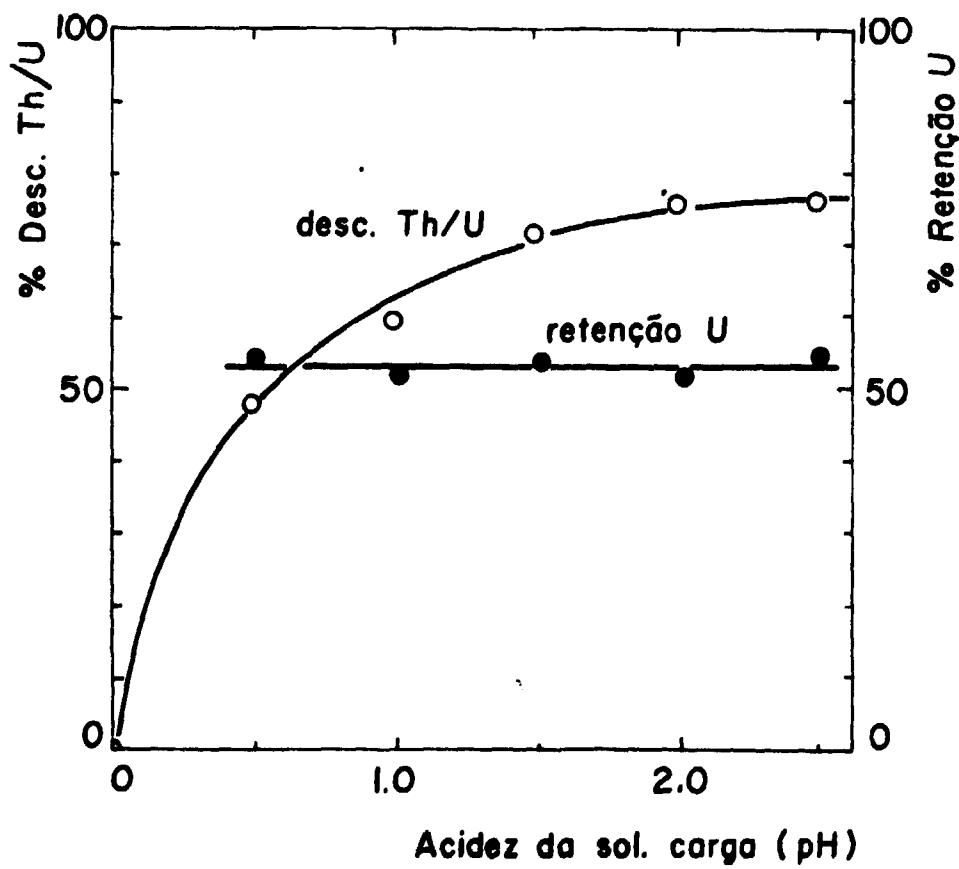


FIGURA 14: Curvas de descontaminação Th/U e retenção de urânio em função da acidez da sol. carga.

A.4.2 - Complexação com EDTA em escala pilôto

Na planta pilôto o nitrato de uranilo filtrado após a precipitação dos oxalatos de tório e terras raras é bombeado para o reator de complexação (fluxograma, figura 2, nº 24) ... T-02, recebendo em seguida adição de uma solução de sal sódico de EDTA, suficiente para manter uma relação EDTA/U = 3%, sob agitação constante. Em seguida é feita adição de NaOH 5M, até elevar o pH para 2,2-2,6. Como o filtrado dos oxalatos de tório e terras raras está com pH 0,8 a 1,0, são necessários aproximadamente 13 litros de solução de hidróxido de sódio de 200 g/l para elevar o pH de 480 a 500 litros de nitrato de uranilo ao valor desejado . Após o acerto do pH a solução é mantida no reator T-02 por 10-12 horas. (figura 15)..

Observou-se na planta pilôto, após a adição do EDTA e ajuste do pH, o aparecimento de pequeno precipitado amarelo claro. Após o tempo requerido para a boa complexação, a mistura é filtrada no filtro a vácuo (fluxograma, figura 2, nº 6), removendo-se o precipitado. Este é um óxido hidratado de urânio, contendo EDTA. Este precipitado é responsável pelo abaixamento de 0,8 a 1,0% do urânio total na solução de nitrato de uranilo. A tabela 10 indica a composição média deste precipitado.

TABELA 10: PRECIPITADO CONTENDO U E EDTA

Pêso úmido	3000 g
Umidade	52%
Urânio na torta sêca	32% (aprox. 250 g de U)

Após a filtração, a solução de nitrato de uranilo contendo EDTA é enviada às colunas de troca iônica para a sorção do íon UO_2^{++} .

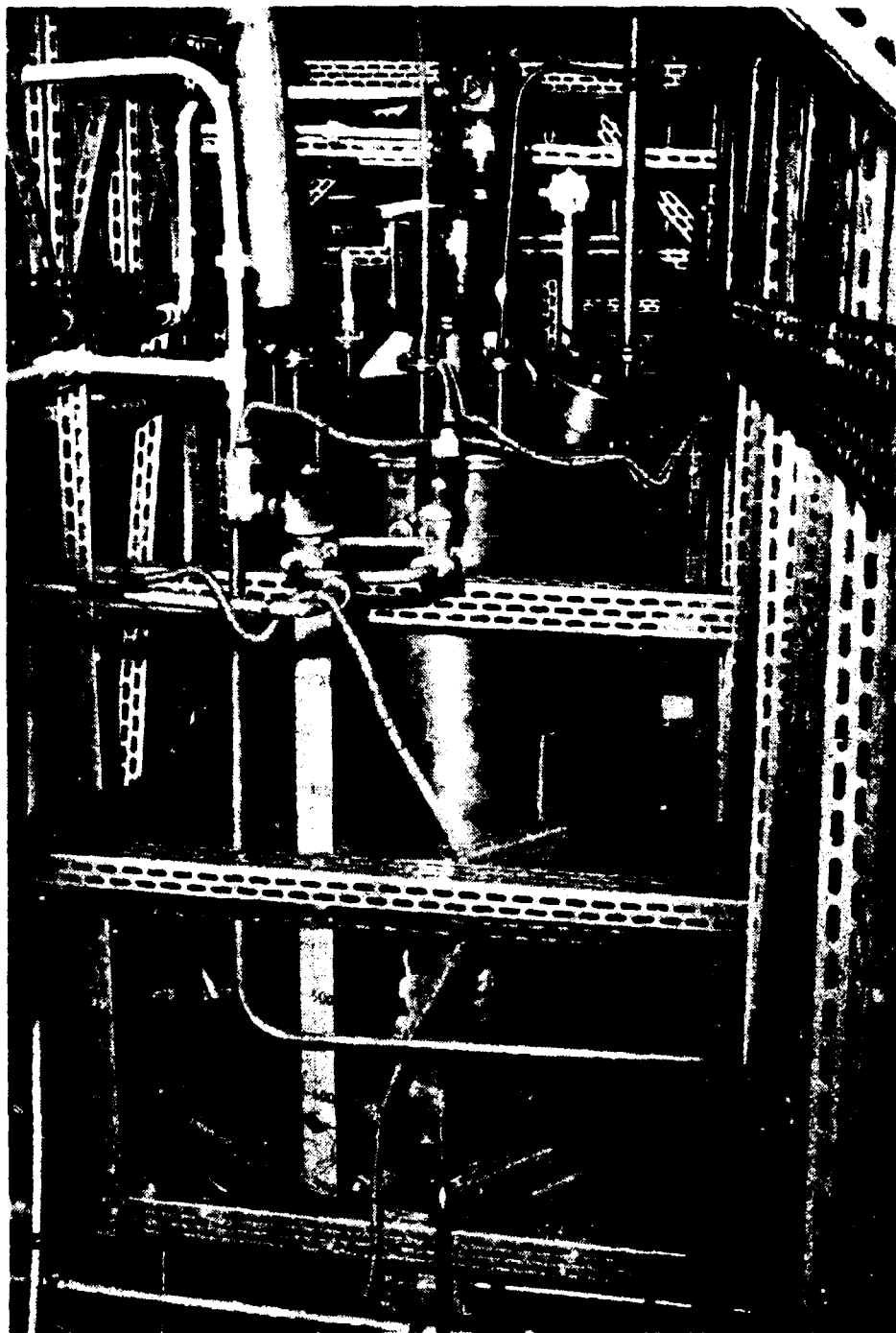


FIGURA 15: Reator (T-02) para complexação com EDTA.

A.5 - Purificação de urânio por troca iônica

A purificação de urânio na planta piloto aqui descrita é baseada no princípio⁽¹⁾ de sorpção do íon UO_2^{++} como cátion numa resina catiônica poliestireno-divinilbenzênica tipo forte, enquanto os contaminantes presentes como espécies aniônicas (halogênios,

boro, molibdênio, arsênico, fósforo, enxofre, silício) ou impurezas metálicas complexadas como espécies aniônicas pela adição de EDTA (cobre, tório, ferro, bismuto, titânio) não são retidas pela resina e deixam a coluna nos efluentes.

A planta pilôto tem 3 colunas de resina, trabalhando em paralelo e recebendo o mesmo tratamento. Em linhas gerais, o processo de purificação por troca iônica compreende as seguintes etapas:

- a) sorpção do íon UO_2^{++} pela resina catiônica;
- b) lavagem da coluna com água deionizada;
- c) lavagem da coluna com ácido nítrico;
- d) eluição do urânio com sulfato de amônio;
- e) lavagem com água e condicionamento para o próximo ciclo (retrolavagem).

A.5.1 - Sorpção do íon UO_2^{++} pela resina catiônica

O comportamento do íon UO_2^{++} para o sistema nitrato de urânio-resina catiônica forte, sua sorpção na resina em função da concentração de urânio, do pH da solução, da concentração do EDTA (Relação EDTA/U) como agente complexante para tório, lantanídeos, ferro e outras impurezas, da vazão nas colunas de resina, bem como a eluição com sulfato de amônio, efeito do pH, concentração e vazão do eluente já foi estudado pormenorizadamente (4,5).

Na etapa de saturação da coluna, isto é, carregamento com o íon UO_2^{++} , cada uma das 3 colunas recebe como influente 175 litros de solução de nitrato de urânio preparado como descrito anteriormente e tendo uma concentração de 75 g/l em U (13 kg de U), calculados para fornecer no "breakthrough, BT", um efluente que, após homogeneizado, não contenha mais que 1,0 a 1,3 g/l

em U. Isto significa que a resina não tem a sua capacidade total de troca iônica usada para a sorpção do íon UO_2^{++} . Porém, levando-se em conta vários fatores operacionais nesta planta piloto, uma carga de urânio nas colunas para o BT indicado é bastante conveniente.

Durante a operação de sorpção (carga) do urânio, as soluções efluentes são separadas em duas frações:

Efluente Um

Este efluente contém 80 litros, com uma concentração de urânio menor que 20 ppm em U. É disposto diretamente no esgoto.

Efluente Dois

Os restantes 95 litros efluentes, contendo uma concentração de 1,0 a 1,3 g/l em U (após homogeneização), são enviados a um tanque de recuperação (fluxograma figura 2, nº 23). Isto é, aproximadamente 100 a 135 g de U por coluna (num total de 300 a 400 g de U) devem ser recuperados e enviados novamente ao reator químico de dissolução R-101, retornando assim ao ciclo.

A solução influente é percolada com uma vazão média de aproximadamente 120 litros por hora, o que corresponde a um fluxo de $2,0 \text{ ml.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$.

A.5.2 - Lavagem das colunas com água deionizada.

Terminada a operação de carga, a coluna é lavada com 100 litros de água deionizada para remover a solução intersticial de nitrato de urânio. As águas de lavagem, após homogeneizadas, contém de 4,0 a 4,3 g/l em U, isto é, aproximadamente 430 g de U por coluna, perfazendo 1290-1300 g de U nas 3 colunas. Estas

soluções são enviadas ao depósito de recuperação (fluxograma figura 2, nº 23), retornando depois como diuranato de sódio para o reator químico de dissolução (R-101), entrando novamente no ciclo.

A.5.3 - Lavagem das colunas com ácido nítrico

A lavagem da coluna com água é seguida de uma lavagem com ácido nítrico 0,2M. Esta lavagem tem como finalidade melhorar a descontaminação de alguns elementos, principalmente fósforo (como fosfatos), silício (como silicatos) e sódio como Na^+ . Fósforo é uma impureza que tem mostrado alguma dificuldade para ser removida totalmente da resina catiônica. O comportamento do íon fosfato no sistema nitrato de urânio-resina catiônica forte tem sido exaustivamente estudado em nossos laboratórios⁽¹¹⁾ usando-se fósforo-32 como traçador. Os resultados obtidos nestes estudos permitem concluir que pode ocorrer alguma espécie de associação do íon fosfato com o cátion UO_2^{++} na resina, provavelmente como um par de íons formado entre UO_2^{++} e H_2PO_4^- . Portanto, na presença do íon urânio o íon fosfato é parcialmente retido pela resina, não podendo ser, definitivamente, eliminado por simples lavagem com água.

Lavando-se a coluna de resina catiônica, carregada com urânio, com ácido diluído consegue-se uma desorção do íon fosfato na resina. Ácido nítrico é bastante conveniente para esta operação, uma vez que não exhibe tendência de formar complexos aniônicos com o íon urânio, assim não contribuindo para maior eluição de urânio junto com fosfato.

Na planta piloto cada coluna é lavada com 800 litros de HNO_3 0,2M. A lavagem ácida é feita com uma vazão de 120 litros por hora. As lavagens ácidas deixam a coluna contendo, em média, 1,0 g/l em U, isto é, há uma eluição de aproximadamente 800

g de U por coluna. Estas soluções são também enviadas ao tanque de recuperação (fluxograma figura 2, nº 23), onde o urânio é precipitado com hidróxido de sódio. O diuranato obtido é filtrado e enviado ao reator de dissolução R-101, retornando também ao ciclo.

A descontaminação do íon fosfato é mais pronunciada quando se usam soluções mais concentradas de HNO_3 , podendo-se então percolar volumes menores através da coluna, mas, infelizmente, a quantidade de urânio eluído é aumentada.

A lavagem da coluna com 800 litros de HNO_3 0,2M. (aproximadamente 6 volumes de coluna) é responsável por uma desorção de mais de 90% do fosfato total fixado pela resina. Esta lavagem ácida da coluna também contribui para eluir íon Na^+ (e outros íons alcalinos) fixados pela resina, simplesmente por deslocamento pelo íon H^+ .

Os estudos de descontaminação de fósforo retido pela resina foram feitas usando fósforo-32 como traçador radioativo, em escala laboratório. As lavagens ácidas da coluna foram estudadas em 3 níveis: HNO_3 0,1M - 0,2M e 0,4M. A descontaminação com HNO_3 0,1M requer volumes muito grandes de ácido, sendo desaconselhada numa planta piloto como esta aqui descrita. Como já mencionado anteriormente, lavagem com HNO_3 de concentração acima de 0,4M são também desaconselhadas, pois, embora os volumes sejam significativamente reduzidos, a eluição do urânio é consideravelmente aumentada. Portanto, era lícito escolher entre HNO_3 0,2 e 0,4M. A figura 16 mostra as curvas do comportamento do íon fosfato durante a carga, lavagem e eluição do urânio na coluna (laboratório). A curva A representa a lavagem da coluna com HNO_3 0,4M, observando-se que os volumes são menores (51 ml de HNO_3 0,4M para descontaminar 97,3% do P numa coluna de 10 ml de resina). A curva B representa a lavagem da mesma coluna com HNO_3 0,2M, sendo necessários 84 ml de solução para descontaminar 97,1% do P. As curvas da

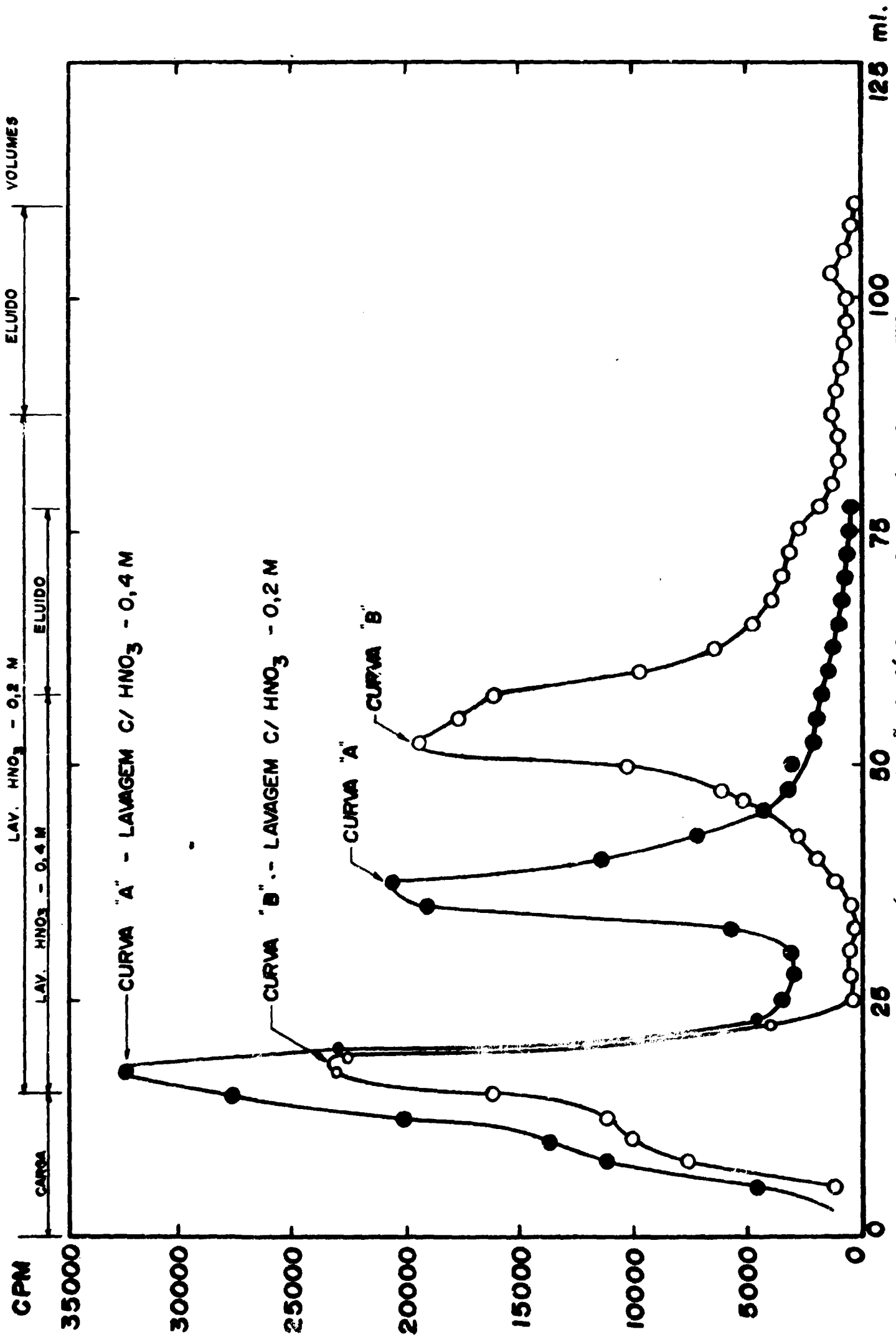


FIGURA 16: Descontaminação de fósforo por lavagem da coluna com HNO₃.

figura 16 construídas usando-se a mesma resina da planta piloto .

A.5.4 - Eluição do urânio com sulfato de amônio

Após a lavagem da coluna com ácido nítrico diluído o urânio é eluído com sulfato de amônio⁽¹⁾, o pH do eluente ajustado para 1,7-2,0. A eluição é feita com uma vazão de 120 l/h. O eluído é cortado em duas frações:

Eluído Um

Os primeiros 40-50 litros contendo menos que 0,5 g/l em U são enviados ao depósito de recuperação (fluxograma figura 2, nº 23).

Eluído Dois

É o eluído principal, cujo volume varia de 180 a 200 litros em cada coluna. Após a percolação destes 180-200 litros de sulfato de amônio o eluído ainda está saindo com um pouco de urânio. É cortada a entrada de sulfato de amônio neste ponto e iniciada a lavagem da coluna com água deionizada, recolhendo-se.. ainda 45 a 50 litros de solução contendo sulfato de amônio e sulfato de urânio; esta solução é coletada sobre o eluído principal. Portanto, o eluído principal mais a lavagem com água atinge um volume de 225 a 250 litros, com uma concentração média (homogeneizada) de 48 a 55 g/l em U. Esta solução é enviada a um depósito (fluxograma figura 2, nº 16) e daí, por gravidade, ao reator químico de precipitação do diuranato de amônio (R-102, nº 17 no fluxograma da figura 2). As 3 colunas fornecem um volume total variando entre 650 a 750 litros de sulfato de urânio com uma concentração média de 48 a 55 g/l em U.

A.5.5 - Lavagem e retrolavagem das colunas com água é con

dicionamento para o próximo ciclo

Como já descrito, após a admissão de 180-200 litros de sulfato de amônio para o eluído principal, a coluna é lavada com 40-50 litros de água deionizada. Esta lavagem contendo urânio é reunida ao eluído principal. No final desta lavagem com água a solução sai com 10-20 ppm de U, podendo daí por diante ser disposta no esgoto. A coluna continua sendo lavada com água deionizada com uma vazão de 120 a 140 litros/hora até remover completamente o íon sulfato (reação muito leve ou negativa com BaCl_2), o que é obtido após terem sido percolados 360 litros de água. Esta lavagem é necessária porque, de outra forma, o íon sulfato intersticial ainda presente no leito da coluna impedirá a boa fixação do urânio na próxima carga, formando com êle complexos aniônicos relativamente estáveis.

Em seguida é feita a retrolavagem da coluna com água deionizada. Esta lavagem em sentido inverso tem como finalidade evitar perdas de pressão na coluna, por empacotamento dos grãos de resina. A retrolavagem é feita em 15 minutos, sendo controlada para fazer uma boa movimentação do leito de resina. Ao final desta operação, a coluna está pronta para receber carregamento de urânio no novo ciclo.

A.5.6 - Equipamento e marcha das operações nas colunas de troca iônica.

As colunas para a troca iônica são contruídas em acrílico transparente e medem 250 mm de diâmetro interno por 3200 mm de altura, com paredes de 12 mm de espessura. Foram construídas de tal modo que são unidas em 3 secções, por meio de flanges do mesmo acrílico, apresentando em seu corpo anéis de acrílico como reforços. Estas colunas foram calculadas e construídas para suportar uma pressão máxima de $2,5 \text{ kg/cm}^2$.

Cada coluna contém 140 litros de resina catiônica poliestireno-divinilbenzênica, tipo forte, Nalcite HCR (National Aluminate Corp., USA), em malha 30.

A figura 17 apresenta uma vista geral das 3 colunas de resina, vendo-se os depósitos inferiores TC-1A, TC-2A e TC-3A, de polietileno, vendo-se também os rotômetros e os integradores de volumes. A figura 18 mostra a parte superior das mesmas colunas, podendo-se observar o decantador para regulagem da interface, para garantir que a coluna não seja drenada e a resina permaneça sempre sob líquido. A figura 19 mostra outro aspecto das 3 colunas de troca iônica em trabalho.

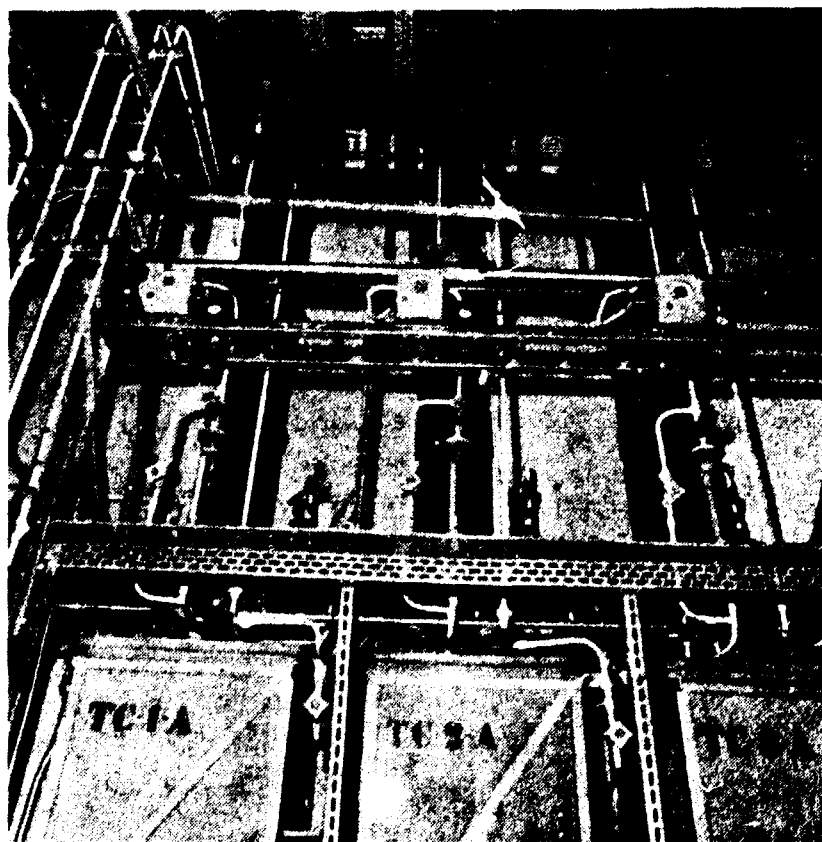


FIGURA 17: Vista geral das 3 colunas de resinas trocadoras de íons.

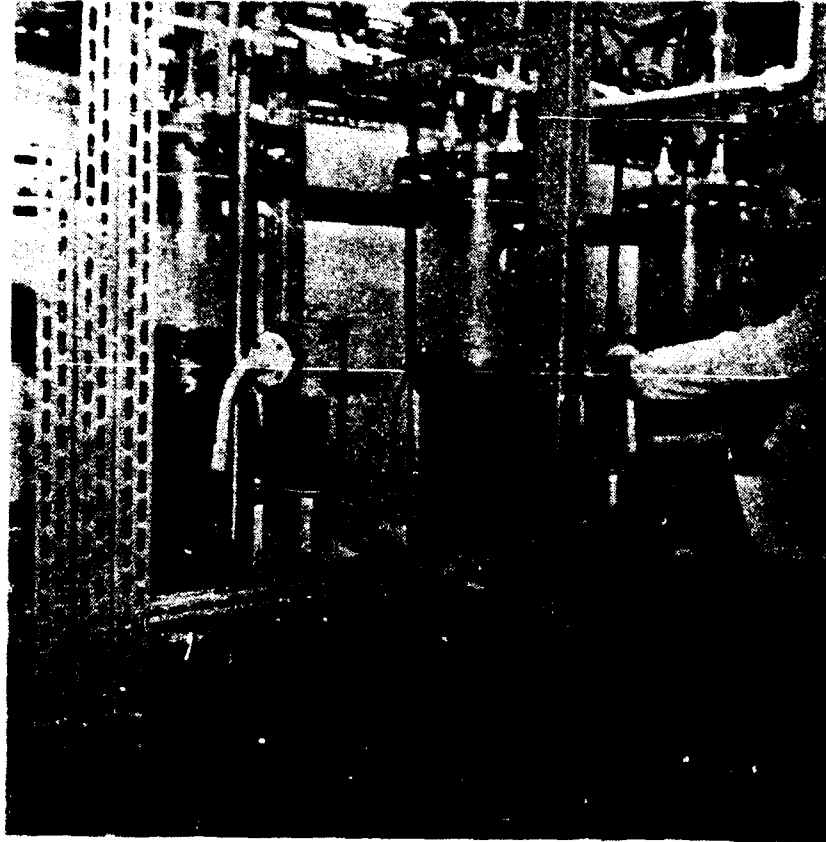


FIGURA 18: Pormenor da parte superior das colunas de troca iônica.

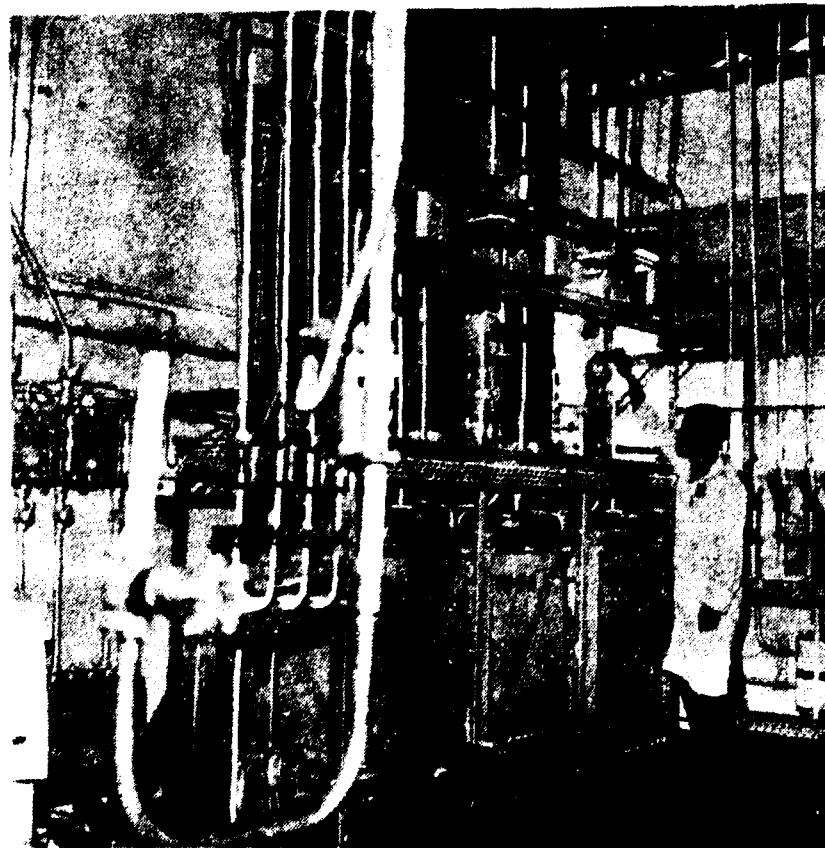


FIGURA 19: Vista das 3 colunas de resina iônica em operação.

Para as operações de carga, lavagem e eluição das colunas, a sequência é: após a complexação com EDTA no reator químico T02, a mistura é filtrada (filtro nº 6, fluxograma, figura 2), o filtrado sendo encaminhado aos depósitos superiores TC-1, TC-2 e TC-3, que alimentam as 3 colunas de troca iônica. Na operação de carga os efluentes das colunas são recebidos nos depósitos inferiores TC-1A, TC-2A e TC-3A, sendo daí enviados ao esgoto (soluções até 20 ppm em U) e para os tanque de recuperação de urânio (fluxograma, figura 2, nº 23). As lavagens com água após a sorção de urânio pela resina é feita através dos depósitos superiores que alimentam cada coluna; estas soluções contendo urânio são também recolhidas nos depósitos inferiores TC-1A, TC-2A e TC-3A e daí enviados ao tanque de recuperação de urânio (nº 23 no fluxograma, figura 2). O HNO_3 0,2M usado na lavagem é preparado no tanque de aço inoxidável nº 19 e daí enviado às colunas. Ao tanque nº 20 (figura 2) é enviada a solução de sulfato de amônio para a eluição. Os eluídos são recolhidos nos depósitos inferiores e daí encaminhados ao tanque de recuperação de urânio (Eluído Um vai ao depósito nº 23 do fluxograma, figura 2) e ao depósito de sulfato de urânio (nº 26 do fluxograma, figura 2), de onde seguem para o reator químico R-102 (nº 17 no fluxograma, figura 2) para a precipitação como diuranato de amônio.

A.5.7 - Resumo das operações nas colunas de troca iônica

Em resumo, para cada coluna, tem-se:

Solução de carga (influyente): nitrato de urânio.

São usados 175 l com 75 g/l U =
= 13,125 kg U.

Efluente Um: 80 litros, com 10-20 ppm em U.

Efluente Dois: 95 litros com 1,0 a 1,3 g/l U = 100
a 135 g U.

Lavagem água: 100 litros com 4,0 a 4,3 g/l U = 400 a 430 g U.

Lavagem HNO₃ 0,2M: 800 litros com 1,0 g/l = 800 g U.

Eluído Um: 40 a 50 litros com 0,5 g/l = 20 a 25 g U.

Eluídio Dois: 180 a 200 litros + água de lavagem 45-50 litros, totalizando 225 a 250 litros, com 48 a 55 g/l U = 12,5 a 13,8 kg U.

A.6 - Precipitação do diuranato de amônio por introdução simultânea dos reagentes

A precipitação de diuranato de amônio pelo borbulhamento de NH₃ na solução quente (60-80°C) de sulfato de uranilo produz um precipitado denso, amarelo tijolo, facilmente filtrável⁽¹⁾. Nossa experiência acumulada nesta técnica de precipitação de DUA mostrou que ocorria uma pronunciada coprecipitação do íon SO₄²⁻, tão elevada que podia alcançar de 8 a 14% de SO₄/DUA. O uso deste DUA pela equipe da Divisão de Metalurgia Nuclear mostrou que, infelizmente, quando submetido à redução com hidrogênio para ser convertido em UO₂ produzia considerável quantidade de H₂S, com a desvantagem de causar séria corrosão nos fornos de redução.

Para evitar a coprecipitação de sulfato no DUA obtido a partir do sulfato de uranilo eluído das colunas de troca iônica, pesquisas bem sucedidas foram realizadas⁽⁸⁾ permitindo obter um DUA com relação SO₄/DUA entre 0,2 a 0,5% (massa/massa), isto é, um DUA com pequena porcentagem de SO₄²⁻ coprecipitado, numa relação tal que é até aconselhável provocar artificialmente (p. ex. adicionando sulfato de sódio ao DUA isento de SO₄²⁻) para melho-

rar as características cerâmicas do UO_2 obtido⁽¹²⁾. Este diuranato foi experimentado também pela DMN, tendo mostrado boas características para sua transformação em UO_2 cerâmico.

O diuranato de amônio é precipitado de modo reverso fazendo com que a solução de sulfato de uranilo seja introduzida sobre um mínimo de solução amoniacal diluída (pH 7,5-8,0) e, enquanto a solução de sulfato de uranilo é introduzida no reator de precipitação também o NH_3 gasoso é borbulhado simultaneamente. A operação global é cuidadosamente controlada para manter o pH da mistura no intervalo 7,0-7,5, nunca permitindo cair abaixo de pH 6, pois do contrário inicia-se a coprecipitação do íon SO_4^{--} . A precipitação do DUA é feita entre 55 e 70°C.

A.6.1 - Precipitação descontínua de DUA na planta piloto

Na planta piloto a precipitação de diuranato de amônio é feita no reator químico R-102 (fluxograma, figura 2, nº 17), de aço inoxidável, visto nas figuras 20 e 21, com capacidade útil para 500 litros, provido de camisa de vapor para aquecimento, mexedor com moto-reductor, entrada para o gás NH_3 pela parte superior com borbulhador que se prolonga até o fundo do reator, provido ainda de sonda para pH-metro, tubo de escape para gases e entrada para água deionizada. Para a precipitação colocam-se no reator 75 litros de água (este é o volume mínimo para atingir a sonda do pH-metro) e introduz-se o gás NH_3 até atingir pH 7,5, enquanto inicia-se a entrada de vapor na camisa do reator para aquecer a solução a 55-60°C. Inicia-se, simultaneamente, a admissão do sulfato de uranilo estocado no depósito colocado em posição superior ao reator R-102 (depósito nº 16, fluxograma, figura 2) e o gás NH_3 . A solução de sulfato de uranilo é admitida no reator de precipitação pela sua parte inferior. A entrada deste material não pode ser feita por cima, caindo livremente sobre a mistura por-

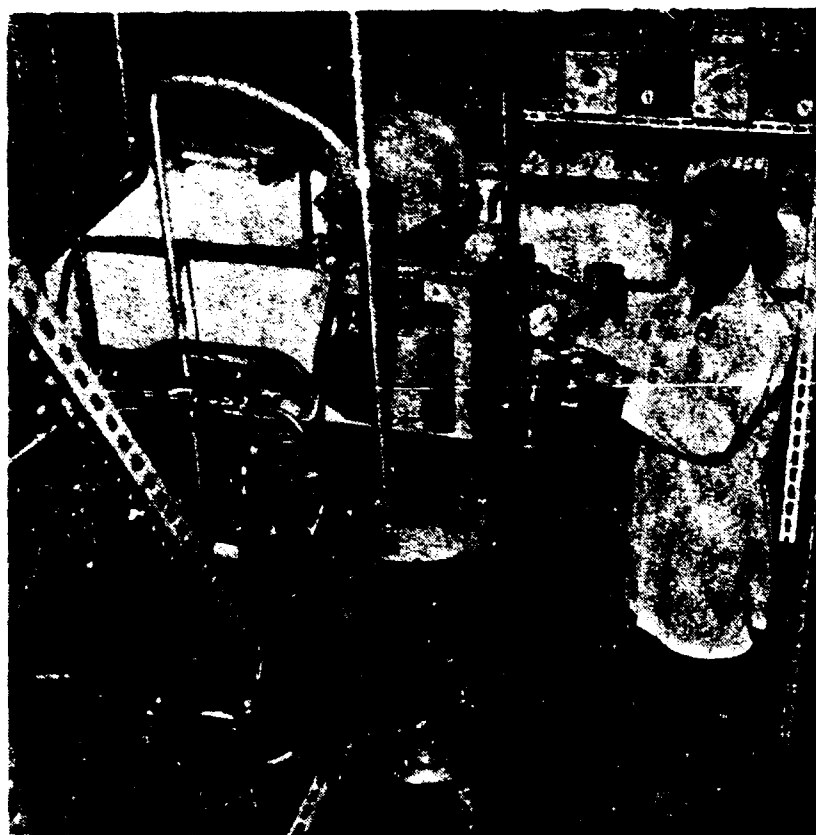


FIGURA 20: Vista superior do reator químico de precipitação do dióxido de urânio.

que, estando o borbulhador de NH_3 mergulhado até o fundo do reator para reagir com pequenos volumes de solução e estando a posição da sonda do pHmetro também definida, durante a operação o volume da solução no reator vai aumentando. Se a entrada fosse por cima, pelo topo do reator, o material iria sendo acumulado na parte superior, demorando cada vez mais para ser homogeneizado pelo mexedor e a entrar em contato com o NH_3 do borbulhador. Sendo a solução de sulfato de urânio levemente ácida (pH 1,1-1,4), isso causaria um abaixamento do pH na zona superior do reator, diferente daquele indicado pela sonda do pHmetro (que está no fundo do reator, ao nível do borbulhador), porque decorreria um certo tempo até que o mexedor pudesse homogeneizar a mistura e, durante esse tempo, a solução de sulfato de urânio continuaria a cair, mantendo a parte superior da mistura com pH mais baixo do que o permitido. Ora, de acordo com estudos já realizados⁽⁸⁾, o pH durante a operação não deve cair abaixo de 6 porque provocaria a coprecipitação do íon sulfato. Portanto, esta é uma condição do processo que deve ser observada rigorosamente.

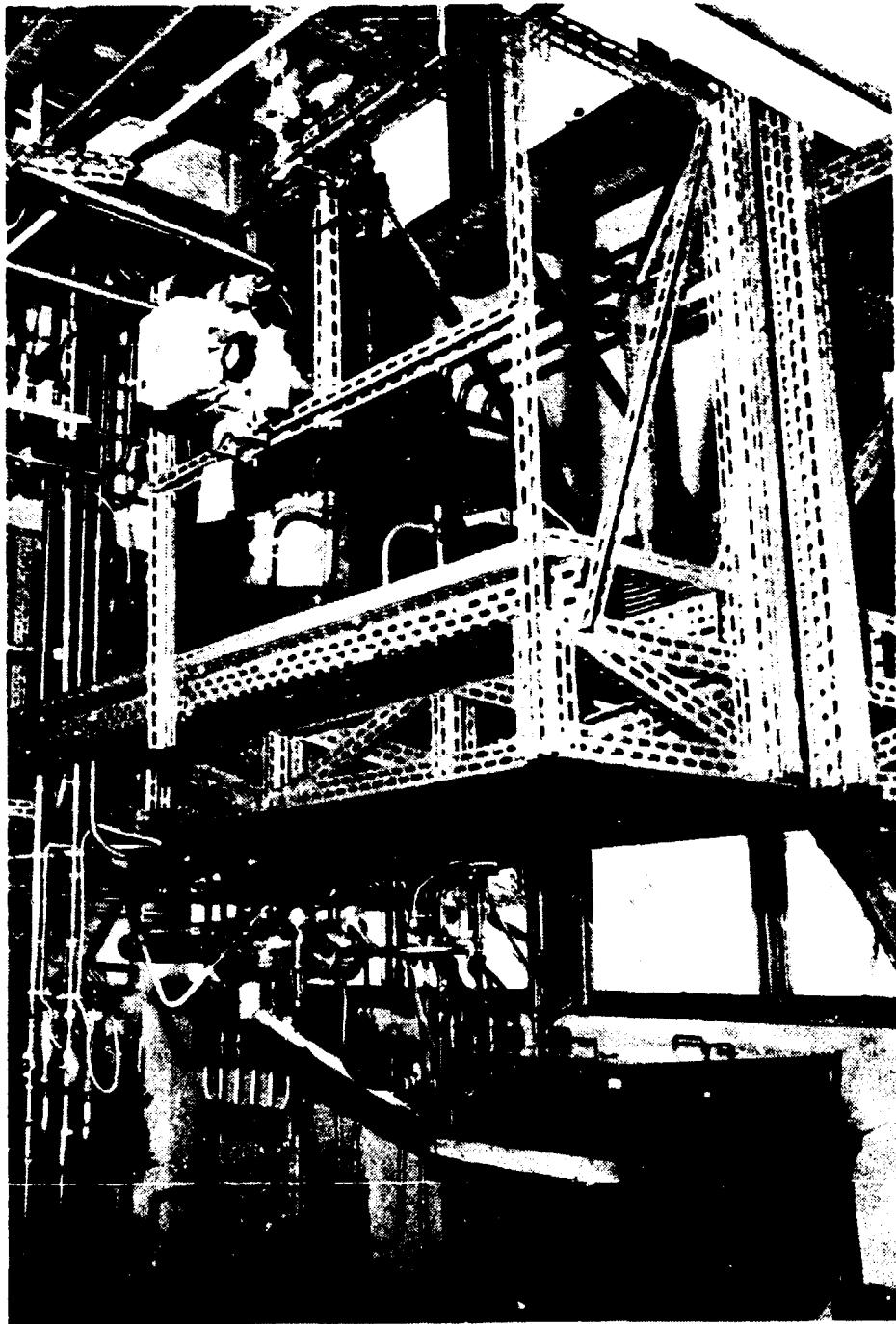


FIGURA 21: Reator de precipitação do DUA (sôbre o estrado) e em baixo o filtro a vácuo no qual é descarregado o precipitado.

As vazões de NH_3 e sulfato de uranilo são controladas de modo a manter o pH da mistura em 7,2. Isso é facilmente conseguido pois os controles de pH são automáticos e a válvula de alimentação do NH_3 está sob o comando do pHmetro.

O depósito de sulfato de uranilo é provido de mexedor. Antes da precipitação do DUA a solução de sulfato de urani

lo recebe adição de 3% de EDTA/U, o agente complexante sendo adicionado na forma de seu sal de amônio. A presença deste agente sequestrante é uma garantia para a pureza final do DUA precipitado, como foi demonstrado por Lima e Abrão⁽¹⁾. Vários metais que podem ainda estar presentes em quantidades de traços no sulfato de urânio eluído tem sua descontaminação melhorada pela presença de EDTA durante a precipitação do DUA com NH_3 . Estão neste caso Ca, Mg, Sr, Cu, Th, Terras Raras, Fe, Cd, Pb e outros.

Terminada a precipitação, a agitação é continuada durante mais 15 minutos, sendo depois o precipitado filtrado sobre um filtro a vácuo (fluxograma, figura 2, nº 18). O diuranato obtido (25 a 30 kg de DUA) é lavado com 300 litros de solução de nitrato de amônio 2,5 g/l, para eliminar sulfato de amônio. O filtrado e as águas de lavagem contendo de 2 a 20 ppm são dispostos no esgoto.

O DUA é removido do filtro e transferido para bandejas de aço inoxidável, em camadas de 3 a 4 cm de espessura, e secado a 120-150°C em estufa com proteção de aço inoxidável, durante 30 horas.

A figura 22 mostra o filtro para DUA, vendo-se a admissão do precipitado nos distribuidores. A figura 21 mostra o reator R-102 de precipitação do DUA e em baixo o filtro a vácuo para a sua filtração. A figura 23 mostra a estufa para a secagem do DUA.

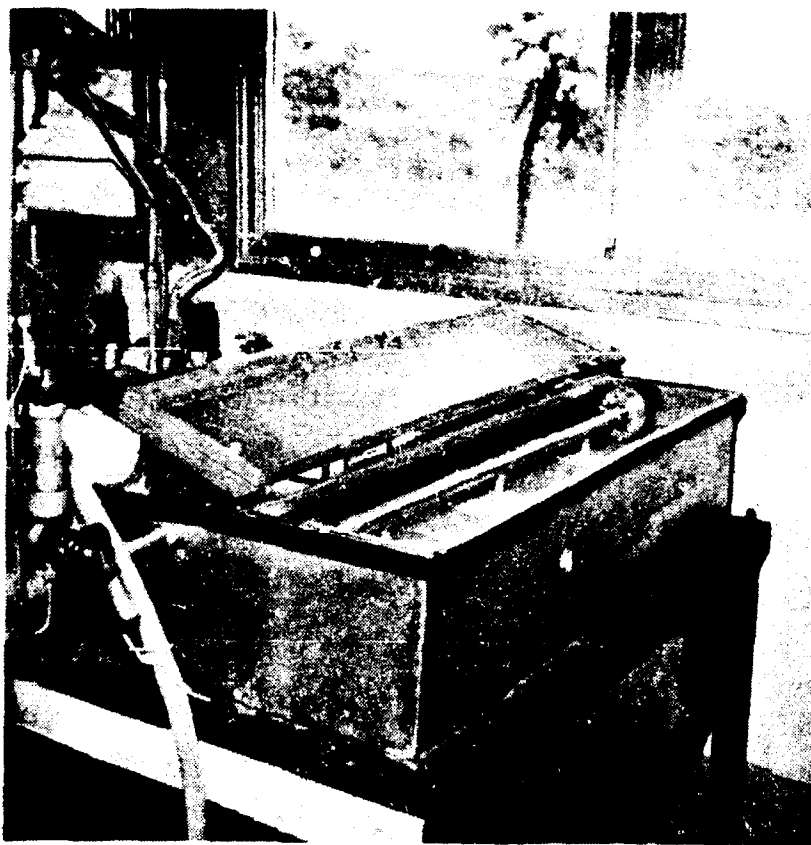


FIGURA 22: Preparação da caixa de nitrato de amônio.



FIGURA 23: Retirando o DUA da estufa após a secagem.

A.6.2 - Precipitação contínua do DUA na planta piloto

Usando a mesma técnica descrita acima para a precipitação do DUA a partir do sulfato de urânio, o reator químico R-102 foi modificado para operar em regime contínuo. A solução de sulfato de urânio já complexada com EDTA no depósito 16 é admitida, controladamente, pela parte inferior do reator de precipitação. Observando-se um tempo de residência de 15 minutos para que a precipitação seja completa, o precipitado de DUA é removido continuamente por uma saída lateral do reator R-102, caindo no filtro.

As condições de filtrabilidade do DUA são as mesmas para os dois tipos de precipitação, conforme os resultados obtidos durante a operação desta planta piloto. Igualmente o filtrado do DUA obtido de modo contínuo apresenta um teor de 5 a 20 ppm em U, sendo disposto diretamente no esgoto.

Para a precipitação de DUA em regime contínuo são usados 750 litros de sulfato de urânio, sendo admitidos no reator R-102 numa vazão de 2,5 litros/minuto, obtendo-se aproximadamente 45 quilos de DUA. Atingida esta quantidade de DUA o processo deve ser interrompido, uma vez que o filtro não é dimensionado para maiores quantidades de precipitado. A precipitação dos 750 litros de sulfato de urânio é feita em aproximadamente 5 horas.

A.7 - Operações auxiliares

A.7.1 - Preparação de reagentes

A.7.1.1 - Sulfato de amônio

O eluente usado nas colunas de resina ca

tiônica é sulfato de amônio 1M, pH 1,8-2,0. O eluente é preparado a partir do sal cristalizado de elevada pureza química, dissolvido com água deionizada em reator químico de polietileno de capacidade para 700 litros, provido com agitador metálico protegido também com polietileno. Após a dissolução o pH é acertado pela adição de ácido sulfúrico. O sulfato de amônio final tem uma densidade de 1,067, dado este usado para um controle rápido das soluções do eluente. A solução de sulfato de amônio é enviada ao depósito correspondente (fluxograma, figura 2, nº 20) por meio de uma bomba-filtro, para daí alimentar as 3 colunas.

A.7.1.2 - Ácido oxálico

A solução de ácido oxálico de concentração 60 g/l, é preparada no tanque nº 9, por dissolução do ácido cristalizado, de pureza comercial.

A.7.1.3 - Soluções de sais de EDTA

EDTA de pureza comercial é dissolvido com NaOH no tanque nº 25 (fluxograma, figura 2) para a complexação das impurezas do nitrato de urânio no reator de complexação nº 24 (fluxograma, figura 2). EDTA é dissolvido com NH_4OH no tanque nº 26 (fluxograma, figura 2) para a complexação de impurezas residuais na etapa de precipitação do diuranato de amônio no reator R-102.

A.7.1.4 - Ácido nítrico diluído

A solução de ácido nítrico 0,2M para a lavagem das colunas de resina é preparada por simples diluição do ácido concentrado, no tanque nº 19 (fluxograma, figura 2).

A.7.1.5 - Nitrato de amônio

A solução de nitrato de amônio, de concentração 2,5 g/l é preparada no depósito nº 28 (fluxograma, figura ?) por dissolução do sal de pureza PA com água deionizada.

A.7.2 - Sistema de purificação de água deionizada

A DEQ dispõe de um sistema de purificação de água por deionização com resinas iônicas, que alimenta todos os laboratórios e também as plantas pilotos. Em linhas gerais a água da rede municipal é percolada, sucessivamente, num sistema de filtros de 50 micra, filtro de carvão ativado (coluna), coluna de resina catiônica forte (forma $R-H^+$), coluna de resina aniônica forte (forma $R-OH^-$), coluna de resinas mistas (RH^+ e $R-OH^-$) e finalmente um filtro de 50 micra. A água utilizada na pilôto tem uma resistividade mínima de 400.000 Ohm/cm (correspondendo a aproximadamente a 0,2 ppm de sólidos iônicos totais dissolvidos).

A.7.3 - Recuperação de urânio em efluentes diversos

Durante as diversas etapas de purificação pelo processo de troca iônica surgem várias soluções residuais de baixo teor em urânio, que são enviadas e acumuladas no depósito V-127 (fluxograma, figura 2, nº 23), provido de agitador. Quando aproximadamente 1000 litros de soluções diversas são acumuladas neste depósito, totalizando 3 a 4,5 quilos de urânio, a solução é aquecida a aproximadamente 75°C por introdução direta de vapor e o urânio é precipitado com NaOH 5M. O precipitado é decantado no mesmo depósito e o sobrenadante é removido por decantação. Uma nova precipitação é efetuada quando o tanque é novamente cheio, os efluentes sendo acumulados sobre o precipitado de DUS anterior. Após terem sido feitas 6 a 8 precipitações, o DUS acumulado é filtrado

(filtro nº 6, fluxograma, figura 2) e em seguida dissolvido com ácido nítrico no setor de dissolução do concentrado (reator R-101). O nitrato de urânio assim obtido entra novamente no ciclo de purificação.

Como neste tanque de recuperação são acumulados efluentes que contêm EDTA, a recuperação do DUS é conduzida de tal modo que os elementos que formam complexos com aquele complexante são removidos em grande parte. Assim, esta precipitação na presença de EDTA evita a acumulação de impurezas metálicas como tório, terras raras, cobre, ferro, cádmio, cálcio, zinco, etc.

A.7.4 - Painel de controle

A maior parte das operações da usina de purificação de urânio por troca iônica é comandada e controlada por chaves e instrumentos situados num painel de controle, com sinalização luminosa. Uma vista geral deste painel é mostrada na figura 10. A secção do painel correspondente à planta piloto de troca iônica é vista na figura 24.

O painel é dividido em duas secções, sendo uma de 6m e a outra de 3m de comprimento. Nesta última (figura 24) estão situados os controles e comandos das operações correspondentes à planta piloto de troca iônica. A outra secção corresponde à planta piloto de extração por solventes em colunas pulsadas. Entretanto, há coincidência em várias operações químicas (embora estas apresentem características diferentes para os dois processos de purificação). Por exemplo os controles de temperatura e de admissão de ácido nítrico no reator químico de dissolução (R-101) do concentrado de urânio, como também o reator químico de precipitação do diuranato de amônio (R-102) são comuns às duas plantas pilotos.

Na dissolução do concentrado de urânio a admissão

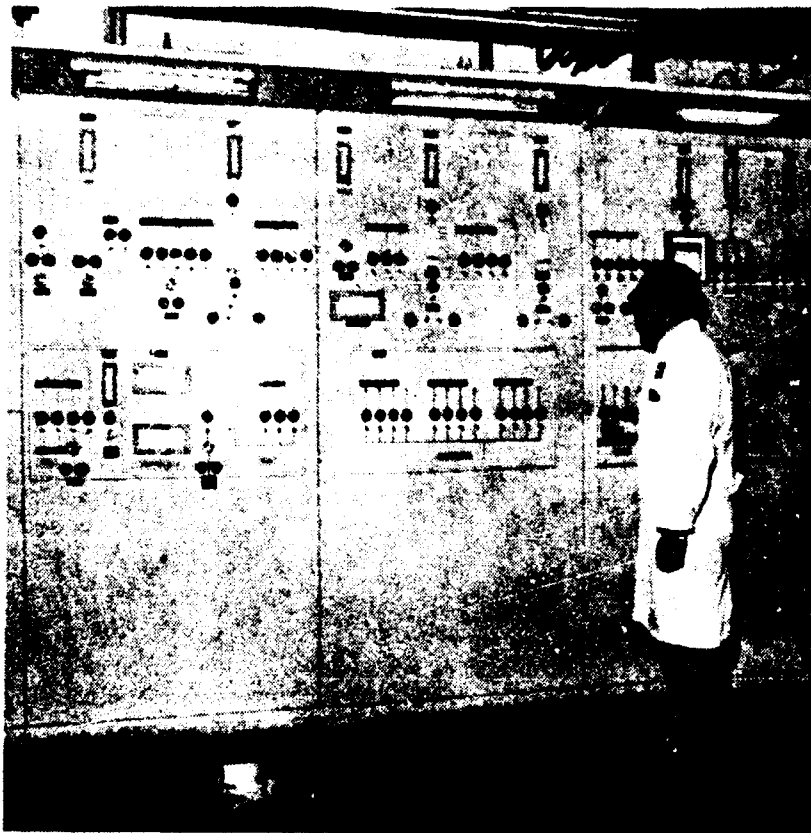


FIGURA 24: Painel de comando-contrôle da planta pilôto por troca iônica.

do ácido nítrico no reator é limitada pelo pH final da solução de nitrato de urânio (pH 1,5). A válvula que comanda a admissão do ácido no reator de dissolução é ligada a um indicador-controlador de pH, fechando-se automaticamente quando o pH desejado é alcançado. O controle de temperatura para a reação exotérmica entre HNO_3 e DUS também é feito de modo a se conhecerem os valores máximos alcançados em função do tempo de dissolução, com registro gráfico. Durante a digestão ácida do nitrato de urânio a temperatura é elevada a 80°C e mantida durante 30 minutos, operação esta também controlada automaticamente com entrada de vapor na camisa de aquecimento do reator, por comando pneumático.

A precipitação do DUA no reator químico R-102 é feita por controle automático de admissão de NH_3 , pois o pH deve

ser mantido na faixa 7,0 a 7,5, preferivelmente em 7,2. O pHmetro do painel é então fixado em pH 7,2, este valor sendo mantido com boa precisão pelo acionamento automático eletro-pneumático da válvula de admissão de NH_3 . Os eletrodos da sonda do pHmetro, no reator de precipitação, geralmente ficam recobertos por uma película de DUA, o que prejudica a precisão do controle do pH, este inconveniente é evitado por um equipamento de ultra-som comandado automaticamente do painel, fazendo a limpeza dos eletrodos.

O conjunto de cilindros de gás NH_3 para a precipitação do DUA está situado externamente à planta piloto. São 6 cilindros de ferro, com capacidade para 64 quilos de NH_3 liquefeito, estando dispostos em duas baterias de 3 unidades em paralelo. No painel há um indicador de pressão da bateria que está em serviço; quando a pressão cai quase a zero, indicando esgotamento da bateria, o instrumento aciona um conjunto de pressorstats que desliga a bateria esgotada e faz entrar em serviço a nova unidade, deixando acesa uma luz vermelha no painel, que só é apagada quando a bateria esgotada for substituída.

Os demais instrumentos são indicadores de nível para os diversos tanques e depósitos das plantas pilotos e indicadores de vazões. O conjunto forma um quadro sinótico que possibilita visualizar a sequência das operações. Uma vantagem adicional do painel de controle é permitir, num relance, ao operador, tomar conhecimento das operações em andamento.

PARTE B - DADOS TÉCNICOS E ESTIMATIVA DE CUSTO

B.1 - Dados do processo de purificação de urânio por troca iônica

a) Dissolução fracionada do DUS

Água deionizada: 82,5 litros
DUS: 60 kg x 68% em U = 40,8 kg U
HNO₃ 15,8M = 995,4 g/l: 30 litros = 29,862 kg
Celite (auxiliar filtração): 1200g (2%/DUS)
Temperatura média após adição do HNO₃: 55°C

<u>Duração das operações</u>	<u>minutos</u>
Introdução de água no R-101, 82,5 litros	9
Introdução do DUS	15
Introdução do HNO ₃	30
Digestão a 80°C	30
Introdução de celite	1
Abaixamento da temperatura para 70°C	10
Agitação após adição de celite	5
Filtração	<u>10</u>
	110

Filtrado (Nitrato de Urânio)

Volume 115 litros
Lavagem água 30 litros
Nitrato de urânio, 145 litros x 280 g/l = 40,6 kg U
pH do nitrato urânio: 1,5

Torta Residual

Pêso úmida 3000 g
Umidade 55%
Pêso seca 1350 g
Urânio na torta seca 7-8% em U
U retido na torta seca 105 g U
Perda de urânio na torta seca 0,25% U/U total

b) Descontaminação de Th+TR por precipitação com ácido oxá

lico.

Nitrato de uranilo, pH 1,8, 480 litros x 80-85 g/l =
= 38,4 - 40,8 kg U

Nitrato de tório 300 g/l p/ter Th/U = 1%: 0,8 l = 240g
ThO₂

Ácido oxálico: 42 litros x 60 g/l = 2,520 kg

pH final (após precipitação): 1,1-1,4.

<u>Duração das operações</u>	<u>horas</u>
Adição do ácido oxálico	0,50
Precipitação dos oxalatos	3,50
Filtração dos oxalatos	0,35
	<u>4,35</u>

Precipitado de oxalatos Th+TR (Torta de oxalatos)

Pêso umida

800 g

Umidade

35%

Pêso seca

520 g

Urânio retido na torta seca 9,6% = 50,0 g U

c) Complexação com EDTA

Nitrato de uranilo: 480 litros x 84,5 g/l = 40,560 kg U

pH inicial: 1,1 a 1,4

EDTA: 3%/U = 1217 g

NaOH 5M para elevar pH a 2,5: 13 litros = 2,600 kg

Tempo de complexação à temp. ambiente: 12 horas

Tempo de filtração: 15 minutos

Precipitado

Pêso úmido

1500 g

Umidade

52%

Torta sêca 780 g
Urânio na torta sêca: 32% 249,6 g
Perda de urânio (0,249 kg/40,560 kg) = 0,62%

Filtrado

Nitrato de urânio: 495-500 litros
Urânio, em média, 80-81 g/l

d) Operações nas colunas de troca iônica

3 colunas contendo cada 140 litros de resina catiônica forte. Para cada coluna:

Carga

Nitrato de urânio: 175 x 75 g/l = 13,1 kg U
Vazão: média, 120 litros/hora
Tempo de carga: 1,5 horas
Efluente Um: 80 litros, com até 20 ppm em U
Efluente Dois: 95 litros, com 1,0 a 1,3 g/l = 100 a
135 g U

Lavagem com água

100 litros água, 120 l/h, saindo com 4,0-4,3 g/l = 430 g U (média)
Tempo de operação: 0,83 h

Lavagem com HNO₃ 0,2M

HNO₃ 0,2M: 800 litros = 10,080 kg
Lavagem sai em média com 10 g/l U = 800 g U
Vazão: média 120 l/h
Tempo da operação: 6,7 hs.

e) Eluição com sulfato de amônio

Sulfato de amônio 1M, pH 1,7-2,0: 250 litros = 33,000 kg

Eluído Um: 50 litros, com 0,5 g/l U = 250 g U

Eluído Dois: 200 litros sulfato de amônio + 50 litros água lavagem, perfazendo 250 litros com 48 a 55 g/l U, isto é, aproximadamente 12,0 kg U.

f) Lavagem e retrolavagem da coluna

Água deionizada na lavagem: 360 litros

Tempo de operação: 3 horas (em média 120 l/h)

Retrolavagem: em 15 minutos, em média 120 l/h

Total volume água: aprox. 400 litros

g) Precipitação do DUA (processo contínuo)

Nitrato de urânio: 750 litros x 50 g/lU = 37,5 kg U

Admissão da solução de urânio: 2,5 l/min.

pH de precipitação: 7,2

DUA sêco: aprox. 45,0 kg por operação

Secagem: 24-30 hs a 120-150°C

Filtração: contínua

Lavagem do ppt: 300 litros nitrato de amônio 2,5 g/l = 0,75 kg

Tempo médio de precipitação: 5 h

EDTA: 3% sôbre U = 0,825 kg

NH₃: 9,750 kg

B.2 - Estimativa do custo de purificação do DUS e sua transformação em DUA nuclearmente puro, em março de 1970

Esta estimativa de custo de preparação do diuranato de amônio nuclearmente puro é feita com os dados coletados durante um ano de funcionamento da planta piloto de purificação pelo proces-

so de troca iônica. Os preços dos reagentes são computados à base das mais recentes aquisições feitas pelo I.E.A., e todos os cálculos são feitos com referência à preparação de um quilo de U.

B.2.1 - Reagentes

A Tabela 11 dá os gastos de reagentes para a purificação e transformação do diuranato de sódio em diuranato de amônio, computados para a preparação de um quilo de urânio como U, levando-se em conta o ciclo completo, isto é, passando por todas as operações de purificação. Para este cálculo é considerada a dissolução de 60 quilos de DUS e todas as operações de transformação e purificação até a preparação de 36,5 quilos de DUA, isto é, o processo por batelada.

B.2.2 - Eletricidade

a) Exaustor das câmaras para DUS e DUA

Pesagem de 60 kg DUS e transferência para 3 recipientes de acrílico: 10 minutos cada, portanto 0,5 h.

Pesagem de DUA seco, transferência de 8 bandejas para sacos plásticos e embalagem: 30 minutos cada bandeja, portanto 4 horas.

Consumo do exaustor: $220 \text{ V} \times 23 \text{ A} \times \cos \phi \ 0,85$
 $\times 4,5 = 19,4 \text{ kwh}$

b) Dissolução do DUS

Agitador do reator químico R-101 funcionando durante as operações de adição do DUS (15 min), adição de ácido nítrico (30 min), digestão ácida da mistura (30 min), resfriamento (10 min),

TABELA 11: CONSUMO DE REAGENTES EXPRESSO EM Kg POR Kg DE U PREPARADO COMO DUA

Cálculos baseados na transformação de 60,0 kg de DUS com 68% em U = 40,8 Kg de U e preparação de 36,5 Kg de U na forma de DUA.

Operação Reagentes	Dissolução do DUS	Precipitação oxalatos Th-TR	Complexação com EDTA	Saturação e Lavagem das colunas	Eluição do Urânio	Precipitação do DUA	Recuperação de U em soluções div.	Preparação reagentes e dil.	Total	PREÇOS	
										Unit. Cr\$	Total Cr\$
HNO ₃ comercial	0,820	0,033	-	-	-	-	0,007	-	0,860	3,30	2,84
HNO ₃ PA nac.	-	-	-	0,830	-	-	-	-	0,830	5,00	4,15
Celite	0,033	-	-	-	-	-	-	-	0,033	4,30	0,13
Ác. oxálico comerc.	-	0,070	-	-	-	-	-	-	0,070	3,50	0,25
EDTA	-	-	0,033	-	-	0,030	-	-	0,063	6,60	0,42
NaOH comercial	-	-	0,072	-	-	-	0,250	-	0,322	1,75	0,56
(NH ₄) ₂ SO ₄ farmac.	-	-	-	-	2,700	-	-	-	2,700	0,87	2,35
NH ₃ anidro	-	-	0,007	-	-	0,260	-	-	0,267	1,73	0,39
NH ₄ NO ₃	-	-	-	-	-	0,021	-	-	0,021	16,00	0,34
H ₂ SO ₄ PA nac.	-	-	-	-	0,050	-	-	-	0,050	2,0	0,10
Água deionizada	3,100	9,450	-	45,500	4,150	2,000	-	7,500	71,700	0,002	0,14
											11,67

adição de celite e agitação (5 min), descarga para o filtro (30 min), total 120 min = 2,0 h.

Consumo do agitador: $220V \times 4,5A \times \cos\phi \ 0,85 \times 2,0 = 1,68 \text{ Kwh}$

Recalque da solução nitrato uranilo (145 litros) = 0,25 h, portanto, bomba: $220V \times 1,5A \times \cos\phi \ 0,85 \times 0,25 = 0,07 \text{ Kwh}$

c) Precipitação dos oxalatos Th+TR

Agitação durante 5 horas, na precipitação até transferência total para o filtro: $220V \times 1,5A \times \cos\phi \ 0,85 \times 5 = 1,4 \text{ Kwh}$

Recalque da bomba para filtração: 0,66 h, com consumo: $220V \times 1,5A \times \cos\phi \ 0,85 \times 0,66 = 0,19 \text{ Kwh}$

d) Complexação com EDTA

Agitação 10 h: $220V \times 1,5A \times \cos\phi \ 0,85 \times 10 = 2,80 \text{ Kwh}$

Recalque para filtração bomba B-02 e elevação aos depósitos das colunas: $220V \times 1,5A \times \cos\phi \ 0,85 \times 1 = 0,28 \text{ Kwh}$

e) Eluição

Recalque do eluído ao depósito T-03, bomba B-04, 800 litros: $220V \times 1,5A \times \cos\phi \ 0,85 \times 1,3 \text{ h} = 0,37 \text{ Kwh}$

f) Precipitação do DUA

Agitador em funcionamento aprox. 5 horas: $220V \times 4,5A \times \cos\phi \ 0,85 \times 5 = 4,20 \text{ Kwh}$

g) Secagem do DUA

Estufa c/ pot. calorif. de 4 Kw. Tempo p/ atingir 150°C: 1 hora.

Secagem do DUA 25 h; tempo de permanencia ligada: 5 min/h, total funcionamento: $(23 \times 5) + 60 = 185 \text{ min} = 3,08 \text{ h}$. Consumo: $4 \times 3,08 = 12,32 \text{ Kwh}$

h) Reagentes

Recalque sol. sulfato amônio c/ bomba-filtro (volante), em média funcionamento 3,3 h, portanto consumo:

$$220V \times 1,5A \times \cos\phi 0,85 \times 3,3 = 0,94 \text{ Kwh}$$

i) Caldeira, compressor e bomba de vácuo

Consumo p/ compressor (3CV), fornecimento ar durante 8 h: $220V \times 8,8A \times \cos\phi 0,85 \times 8 \text{ h} = 13,6 \text{ Kwh}$

Consumo bomba sistema vácuo (bomba de anel de água, 2 estágios) durante 8 horas (motor de 5 CV):

$$220V \times 14,5A \times \cos\phi 0,85 \times 8 = 21,7 \text{ Kwh}$$

$$\text{Total: } 78,95 \text{ Kwh} \times \text{Cr\$ } 0,15 = 11,84/36,5 = \text{Cr\$ } 0,32/\text{kgU}$$

B.2.3 - Aquecimento (Vapor)

Tempo p/ elev. temperatura na dissolução do DUS, de 55 a 80°C: 5 min. tempo para manter temp. em 80°C no R-101 (digestão ácida): 5 min. Consumo de vapor calculado para o Reator R-101: 38 kg vapor/h, portanto, em 10 min = 6,35 kg vapor. Na precipitação do DUA: aquecimento inicial: 6 min. Injeção de vapor durante a precipitação: 7 min/h = 42 min. Consumo de vapor nesta operação, conforme cálculo para o R-102: tempo total $42+6 = 48 \text{ min}$

= 0,8 h, c/ consumo 56,5 kg vapor/hora x 0,8 igual a 45 kg vapor.
Total: 51,35 kg vapor. Gastos: consumo de óleo diesel na caldeira: 32 1/255 kg de vapor/hora = 6,5 litros x Cr\$ 0,305 = 1,98 ..
Cr\$/36,5 kgU = Cr\$ 0,054/kgU.

B.2.4 - Mão de obra (Operação da Plânta Pilôto)

	<u>Por mês</u>
Um engenheiro supervisor.....	Cr\$2.500,00
Dois engenheiros químicos	3.600,00
Cinco auxiliares (salário médio.....	
Cr\$400,00	<u>2.000,00</u>
	Cr\$8.100,00

Observações:

- a) Considerando que o custo está sendo levantado na base de uma operação para a preparação de 36,5 kg de U purificado na forma de DUA, que poderá ser feita em um dia, devemos dividir a mão de obra total pelos dias de trabalho útil em um mês (20 dias). Portanto: 8.100,00/20 = Cr\$405,00/operação de 36,5 kg U ou 11,1 Cr\$ /kg U.
- b) Embora esta pilôto tenha operado com a colaboração de 3 engenheiros, tendo-se em conta o treinamento e a especialização na tecnologia de urânio para os elementos de nível universitário, a pilôto seria idealmente operada tendo um engenheiro químico como supervisor, 2 a 3 químicos técnicos (grau médio) e 5 auxiliares.

B.2.5 - Mão de obra de manutenção

É calculada à base de 5% da mão de obra de operação: Cr\$ 11,1 x 0,05 = 0,55/kg U.

B.2.6 - Embalagem

Uma partida de 36,5 kg U em DUA requer:

Dois sacos plásticos.....Cr\$ 3,00

Duas barricas de fibra....Cr\$12,00

Cr\$15,00/36,5 kg U=
0,41 Cr\$/kgU

Estimativa de custo total, Cr\$/kg U

1. Reagentes	11,67
2. Eletricidade	0,32
3. Aquecimento (vapor)	0,05
4. Mão de obra p/ operação	11,10
5. Mão de obra manutenção	0,55
6. Embalagem	<u>0,41</u>
Total	24,10

PARTE C - PUREZA DO DIURANATO DE AMÔNIO E MÉTODOS ANALÍTICOS

C.1 - Equivalente em boro

A Tabela 12 apresenta os resultados das análises de um diuranato de amônio preparado na planta piloto de troca iônica e os correspondentes "equivalentes em boro" calculados usando-se os valores para as secções de choques dadas por Rodden⁽¹³⁾.

TABELA 12: EQUIVALENTE EM BORO PARA UM DUA PREPARADO PELO PROCESSO DE TROCA IÔNICA

Elemento	ppm/U	S. choque (fermi)	Equiv. Boro	Método analítico
B	<0,2	755	0,200	E e F
Gd	<0,1	39100	0,535	E
Sm	<0,1	8250	0,079	C
Eu	<0,1	4370	0,041	C
Dy	<0,1	1100	0,001	C
Cd	0,01	3315	0,004	E e AA
Li	0,1	71	0,015	AA
Ag	0,05	62	0,001	E e AA
Mn	1	13,2	0,003	E
As	0,1	4,1	0,001	E
Th	< 30	7	0,012	E
Cr	< 51	2,9	0,036	E
Ni	0,5	4,6	0,001	E
Cu	0,5	3,7	0,001	E e AA
V	0,1	5,1	0,001	E
Fe	10	2,53	0,006	E e F
Sn	1	0,6	0,001	E
Pb	0,8	0,17	0,001	E
Zn	0,1	1,06	0,001	E
Ba	1	1,74	0,001	AA
Mo	2	2,50	0,001	E e F
P	80	0,9	0,003	E e F
Al	26	0,23	0,003	E
Si	80	0,13	0,001	E e F
Bi	0,1	0,032	0,001	E
Mg	2	0,063	0,001	E e AA
			< 0,951	

E = Espectrográfico
 F = Espectrofotométrico
 AA= Absorção atômica
 C = Estimativa baseada em resultados semiquantativos obtidos pelas análises espectrográficas.

Os valores analíticos apresentados para as 4 terras raras de maior secção de choque, isto é, Gd, Sm, Eu e Dy, são uma estimativa baseada em resultados preliminares obtidos pelas análises espectrográficas feitas diretamente na matriz U_3O_8 , ou seja, sem separação química prévia. Acreditamos que estes valores estão acima dos valores reais, baseados nos cálculos dos fatores de descontaminação. Contudo, apenas como margem de segurança, admitimos estes valores mais altos.

C.2 - Conteúdo de sulfato

Como já fôra mencionado, nesta segunda etapa da planta pi

lôto de purificação de urânio pelo processo de troca iônica, conseguiu-se precipitar o diuranato de amônio com um mínimo de íon sulfato precipitado. Para uma média de várias partidas de DUA foram encontrados valores entre 0,4 a 0,8% SO_4 /DUA. O conteúdo de urânio para todas as partidas de DUA preparadas varia de 87,0 a 87,6% de U_3O_8 .

C.3 - DUA como material de partida para preparação do UO_2

As partidas de DUA têm sido encaminhadas à Divisão de Metalurgia Nuclear para testes na redução e preparação de UO_2 . Apresentamos abaixo alguns dados obtidos⁽¹⁸⁾ para as primeiras partidas de DUA preparadas pela usina piloto de purificação de urânio pelo processo de troca iônica.

Algumas características do DUA

Superfície específica (Proc. BET).....	18,7* m^2/g
Superfície específica do óxido obtido por calcinação do DUA	16,4 m^2/g
Superfície específica do óxido UO_2	4,8 m^2/g

* média de 3 determinações

Algumas características do UO_2 (pastilhas)

Prensagem com pressão de 1,3 t/cm^2 e sintetização a 1400°C, durante 4 horas: densidade 9,63 g/cm^3 = 87,8% da densidade teórica.

Prensagem com pressão de 2,7 t/cm^2 e sintetização a 1400°C durante 4 horas: densidade 10,05 g/cm^3 = 91,7% da densidade teórica. Relação U/O = 2,04.

C.4 - Métodos analíticos

Uma planta piloto de purificação de urânio como esta aqui descrita apresenta muitos problemas analíticos, muitos deles exigindo a determinação de elementos na concentração de traços. Em cada etapa da purificação do urânio torna-se essencial obter os resultados rapidamente e ao mesmo tempo mantendo uma certa exatidão nos resultados.

Por outro lado, em várias soluções a determinação de urânio na presença de muitos elementos e a determinação de impurezas em menores concentrações são exigências frequentes, incluindo-se a identificação e determinação dos elementos mais perigosos como absorvedores de nêutrons.

Entre vários métodos analíticos para a determinação de macroquantidades de urânio, nossos laboratórios contam com um procedimento muito simplificado, usando a espectrometria de raios gama⁽¹⁴⁾. A determinação rotineira do conteúdo de urânio natural em várias soluções é feita aplicando-se a espectrometria de raios gama, medindo-se a altura do fotopico do ^{235}U (183 kev) e comparando-a com aquelas medidas em soluções padrões. Urânio é medido rotineiramente em soluções cujas concentrações variam de 2 a 500 g U/litro. Para soluções de concentrações até 10 g U/l os erros são tão altos quanto 7%, diminuindo com o aumento da concentração de urânio. O método é rápido, permitindo a determinação de U em grande número de amostras por dia. A presença de elementos estáveis é tolerada e não constitui interferência. Uma usina de purificação de urânio demanda um número considerável de determinações de urânio em soluções as mais diversas, as quais foram contornadas pelo método radiométrico⁽¹⁴⁾. Embora o método não seja sensível para a determinação de urânio em concentrações abaixo de 1 g de U/litro, e os erros possam ir até 7% quando comparado com os resultados das determinações químicas de U, a simplicidade e a rapidez do método radiométrico constituem notável vantagem.

Uma vantagem adicional oferecida pelo método radiométrico⁽¹⁴⁾ é o controle da presença de tório nas soluções purificadas de urânio. Neste caso o controle de tório é indispensável, considerando-se que todo o urânio purificado é proveniente do processamento industrial da monazita e o sal bruto de partida contém, inevitavelmente, tório. É possível também acompanhar o comportamento do tório através dos isótopos ^{234}Th , controle este feito em todas as etapas do processamento, de enorme valor. Portanto, a descontaminação do tório foi também fácil e rapidamente seguida através do fotopico do $^{234}\text{Th}(\text{UX1})$, determinando-se a porcentagem de tório descontaminado numa determinada etapa, através da relação Th/U .. (isto é, $^{234}\text{Th}/^{235}\text{U}$).

Para a determinação mais precisa de urânio é usada a extração do nitrato de urânio como fosfato de n-tributila, seguida de lavagem com nitrato de amônio-ácido nítrico, reextração com .. água e carbonato de sódio, terminando com redução do íon UO_2^{++} a U-IV e sua determinação por reoxidação com Fe-III e titulação do Fe-II com dicromato de potássio. Embora seja um processo demorado, é muito preciso, sendo aplicado naqueles casos onde se faz realmente necessário. Para soluções de concentrações variando entre 40 a 500 mg U/litro, a determinação de urânio é feita pelo método polarográfico. Para soluções muito baixas em urânio, como filtrados de diuranato de sódio e de amônio, em águas de lavagens, urânio é determinado fluorimetricamente, usando-se pastilhas de fluoreto-carbonato.

A determinação de boro é de vital importância. Este elemento é controlado no DUA obtido em cada partida na planta piloto. A determinação de B é feita através de extração do íon BF_4^- complexado com monometiltionina (MMT) em 1,2-dicloro-etano⁽¹⁵⁾. Para isso o DUA é calcinado a U_3O_8 e dissolvido com ácido sulfúrico e após dissolução é feita adição de ácido fluorídrico, sendo o complexo BF_4^- -MMT, azul, extraído em 1,2-dicloroetano e medido em

640-645 m μ em células de 1 cm. Boro pode ser analisado no intervalo de 0,2 a 10,0 microgramas, sendo que para a determinação de 0,1 ppm de boro/U o erro máximo encontrado é 15%.

A determinação de microquantidades de Na, Ca, Mg, Sr e Mn é feita pela técnica de absorção atômica⁽¹⁶⁾. O diuranato de amônio é dissolvido diretamente em ácido nítrico, o nitrato de urânio extraído com TBP-CCl₄, sendo os elementos traços determinados diretamente na fase aquosa.

A determinação de microquantidades de cobre, cádmio e prata é também feita pela técnica de espectrofotometria de absorção atômica⁽¹⁷⁾. O diuranato de amônio é dissolvido diretamente com ácido nítrico, o nitrato de urânio extraído em TBP-CCl₄, sendo Cd, Cu e Ag extraídos na fase aquosa sem urânio após o reajuste do pH e adição de ditizona. Os ditizonatos de Cd, Cu e Ag são queimados diretamente na fase orgânica.

A determinação de sulfato no DUA é feita separando-se o íon SO₄⁻⁻⁻ do urânio por fixação do íon UO₂⁺⁺ em resina catiônica tipo forte. O DUA é dissolvido com HNO₃ e o nitrato de urânio é percolado na coluna de resina, o sulfato sendo determinado nos efluentes.

Finalmente cumpre destacar a valiosa ajuda do Laboratório de Espectrografia da DEQ na determinação de elementos traços no DUA, usando, na maioria das vezes, a técnica da destilação com carregadores. O Laboratório de Espectrografia no momento está adaptando procedimento para a separação de Th e terras raras (traços) no DUA, enriquecimento por coprecipitação com um agente coletor e determinação espectrográfica final das terras raras.

Embora não tenhamos pormenorizado todos os procedimentos analíticos, mas apenas destacado alguns resumidamente, é o bastante para se ter uma idéia do volume e das exigências de métodos

e controles analíticos que uma usina de purificação de urânio requer.

PARTE D - DISCUSSÃO, CONCLUSÕES E AGRADECIMENTOS

D. - Considerações gerais sobre o processo

D.1 - Simplicidade do processo

O processo de purificação de urânio usando um só tipo de resina, catiônica forte, é relativamente simples. Não requer equipamentos complicados. As colunas de troca iônica são do tipo leito fixo, não requerendo praticamente nenhuma manutenção. Foram construídas em acrílico transparente (plexiglass), mas, no caso de instalações maiores, poderão ser construídas em ferro protegido.. por uma camada de plástico. Os demais equipamentos são convencionais: bombas, tanques, agitadores, reatores químicos, filtros, estufas. O processo não requer, por outro lado, reagentes especiais. Com exceção do ácido etileno-diamino-tetraacético (EDTA), não recuperável, e da resina trocadora de íons (de longa durabilidade; a usada nesta pilôto foi adquirida há mais de dez anos pelo IEA), ambos importados, os demais reagentes são encontrados no país.

D.2 - Rendimento do processo

Nas condições de operação da planta pilôto aqui descrita, num ciclo completo de purificação, compreendendo a dissolução do concentrado, a descontaminação com ácido oxálico, a complexação com EDTA, a percolação nas colunas de troca iônica, as correspondentes lavagens e a primeira fração do eluído, sempre resta algum urânio a ser recuperado e reconduzido ao ciclo inicial de dissolução. Para um ciclo completo inicia-se com 40,8 kg de U e chega-se

ao produto final, DUA, com 36,5 kg em U. Isso corresponde a uma perda global no processo de $4,3/40,8 = 10,5\%$, ou seja, um rendimento químico correspondendo a $36,5/40,8 = 89,5\%$.

Estas perdas (aparentes) no processo estão assim distribuídas (valores médios):

Dissolução de 60,0 kg DUS (40,8 kgU) para obtenção de 500 litros de nitrato de urânio de 80-85 g/l em U, com transformação final em DUA (36,5 kg em U)

Dissolução do DUS: U retido na torta residual	90,0 g
Descontaminação Th+TR c/ ác. oxalíco: U na torta resid.	50,0 g
Complexação c/EDTA: U na torta residual	250,0 g
Saturação das colunas com U: valores para as 3 colunas, cada com 140 litros de resina:	
Operação de saturação com U: perdas nos efluentes	350,0 g
Lavagem com água deionizada	1200,0 g
Lavagem com HNO ₃ 0,2M	<u>2400,0 g</u>
Total	4340,0 g U

Neste ponto deve ser observado que na realidade não se tratam de perdas propriamente, mas sim de uma redução de quantidade total do urânio no processo. A grande maioria do urânio recuperado volta ao ciclo inicial, com exceção da torta residual da dissolução (aprox. 90 g U) e da torta de oxalatos de tório (aprox. 100 g U), que no momento estão sendo armazenadas. Deverão ser processadas no futuro, com recuperação dos dois valores: U e Th.

D.2.1 - Sorção de urânio na resina

Como já descrito, este método de purificação de urânio usa resina catiônica poliestireno-divinilbenzênica, tipo forte. O urânio é fixado na forma de cátion UO_2^{++} , uma vez que são usadas soluções nítricas, as quais não apresentam tendência na formação de complexos aniônicos com o urânio. As três colunas foram operadas em paralelo, isto é, todas recebendo um mesmo volume de solução de nitrato de urânio como carga e trabalhando num mesmo BT (breakthrough) de modo a fornecer efluentes pobres em urânio (após homogeneização estes efluentes apresentam uma concentração média de 1,0 a 1,3 g/l em U). Nestas condições, as colunas após receberem as diversas lavagens (água, HNO_3 0,2M) e eluídas com sulfato de amônio, apresentam um valor médio de 87 g de U por litro de resina úmida. Por conveniência trabalhou-se nesta pilôto, como já descrito, de modo tal que não foi atingida a saturação da resina em urânio, o que poderia ser feito percolando-se as soluções de nitrato de urânio até um BT cuja concentração em U fôsse aproximadamente igual à do influente; os efluentes da 1a. coluna seriam percolados na 2a. coluna, recebendo refôrço com nova solução de nitrato de urânio original. Os efluentes da 2a. coluna seriam percolados na 3a., seguidos de nova solução de nitrato de urânio até saturação. Porém, nossos estudos revelaram que o ganho na saturação da coluna, em termos de quantidade de U fixado, é perdido em tempo de operação.

D.2.2 - Relação volume de nitrato urânio/volume de resina, na operação de carga

Na operação de carga (saturação com urânio) da coluna procurou-se manter uma relação de 175 litros de solução de nitrato de urânio de 75 g/l em U como influente para cada coluna.. contendo 140 litros de resina. Isso dá uma relação volume nitrato de urânio por volume de resina de 1,25.

D.2.3 - Vazões nas colunas

A vazão do influente na operação de carga (saturação com urânio) foi mantida em 120 a 140 litros/hora em cada coluna (140 litros de resina). Isso representa uma relação mínima de $120/140 = 0,86$ litros de nitrato de urânio/litro de resina, relação esta que pode ser aumentada até 1,00. Esta vazão dá uma velocidade aparente V_a de 0,067 a 0,079 $\text{cm.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ para um coeficiente de esbelteza da coluna igual a:

$$\text{coef. esbelteza (e)} = \frac{\text{altura útil da coluna}}{\text{diâmetro int. da coluna}} = \frac{286 \text{ cm}}{25 \text{ cm}} = 11,3$$

D.2.4 - Escalonamento e durabilidade da resina

Embora a pilôto aqui descrita operasse com 3 colunas de resina, pode-se prever, com os dados coletados durante seu funcionamento, um escalonamento usando-se por exemplo colunas com capacidade para 1000 litros de resina e em número superior a 3, colocadas em paralelo. Colunas de resina com estas dimensões são frequentemente descritas na literatura para a concentração e aproveitamento de urânio em lixívias ácidas (ataque de minerais uraníferos pelo método do ácido sulfúrico).

A durabilidade da resina é extraordinária, pelo menos nas condições de operação da pilôto desenvolvida e posta em prática no IEA. Para se ter uma idéia de sua durabilidade lembramos aqui que esta partida de resina catiônica é a mesma utilizada para esta finalidade na primeira pilôto instalada na DRQ⁽¹⁾ em 1959, embora não tenha operado continuamente durante todo este tempo. Não houve perdas mecânicas por atrito ou outro tipo de desgaste mecânico, a resina se mostra com a mesma capacidade de troca e em boas condições, prevendo-se sua utilização ainda por muitos ciclos.

D.2.5 - Aplicação industrial

A planta pilôto de purificação de urânio por troca iônica mostrou que o processo poderá ser aplicado em escala industrial, podendo o ciclo completo das etapas de purificação ser realizado em 8 horas de trabalho. Na planta pilôto a duração das operações nas colunas foram as seguintes:

<u>Operações nas colunas de resina</u>	<u>tempo (horas)</u>
Sorpção do urânio nas colunas (Carga)	1,50
Lavagem das colunas c/água deionizada	0,90
Lavagem com HNO ₃ 0,2M (120 l/h)	6,70
Eluição das colunas	2,50
Lavagem final e retrolavagem	3,20
	<u>14,80</u>

Embora as colunas de resina tenham sido operadas com vazão máxima entre 120-140 l/h, as experiências demonstraram que elas podem ser operadas com 200-220 l/h. Isto é uma questão de se dispôr de suficiente pé direito. Foi feito um teste colocando-se um reservatório em posição mais elevada, obtendo-se vazões entre 200 e 220 l/h. Assim, para esta mesma instalação, mas dispondo de pé direito para poder locar os depósitos em posição mais elevada, é válido computar o trabalho nas colunas em 8 horas. Claro está que aí se acham apenas as operações nas colunas de troca iônica. A dissolução do concentrado de urânio e sua transformação em nitrato de urânio, a operação de descontaminação de tório e terras raras com ácido oxálico, a operação de complexação com ... EDTA, bem como o preparo dos reagentes (sulfato de amônio 1M, soluções de EDTA e HNO₃ 0,2M) devem ser feitas paralelamente, durante o expediente normal da pilôto. Assim, soluções de nitrato de urânio em condições de serem admitidas nas colunas e os reagentes a serem percolados na resina devem estar sempre prontos e à disposição para as operações de troca iônica. Assim, a descontaminação

de tório e terras raras com ácido oxálico tem uma duração, em média, de 4,5 horas; a complexação com EDTA tem sido feita à temperatura ambiente, com uma duração de 12 horas, aproveitando-se a noite.

Concluindo, deve ser dito que os tempos de operação obtidos durante a operação das colunas de troca iônica nesta planta piloto podem ser extrapolados para o tratamento de maiores quantidades de urânio, levando-se em conta os valores de sorpção na resina, a relação carga (U influente)/resina, e as vazões nas colunas. Naturalmente, a instalação de maior porte usando o processo de troca iônica aqui descrito requer um dimensionamento de acordo com a quantidade de urânio a ser purificado. Para isso, apenas para se fazer uma extrapolação dos dados coletados durante o funcionamento desta piloto, estamos incluindo neste relatório os desenhos para um projeto de uma instalação para uma produção de cem toneladas/ano em diuranato de amônio, para tratar o mesmo concentrado de urânio fornecido pela Administração da Produção da Mo₂U₃O₈ nazita.

D.3 - Desvantagens do processo

D.3.1 - Descontinuidade

Como aqui descrito, o processo é baseado na sorpção do U-VI de suas soluções de nitrato de urânio em resina catiônica tipo forte. A resina se acha em colunas de leito fixo e portanto todas as operações de purificação são executadas numa mesma coluna e com a mesma resina. Isto, evidentemente, tira a continuidade do processo, o qual requer para a mesma coluna cinco operações: saturação com urânio, lavagem com água deionizada, lavagem com ácido nítrico diluído, eluição com sulfato de amônio e lavagem final com água deionizada (retrolavagem). Esta desvantagem da

descontinuidade poderá ser diminuída com uma instalação que conte com duas baterias de colunas de resinas operando alternadamente.

D.3.2 - Lavagem e retrolavagem das colunas

Tendo em vista que na operação de eluição é usado sulfato de amônio, após a retirada total do urânio a coluna se encontra cheia intersticialmente com solução de sulfato de amônio e os grãos de resina contêm em seu interior pequena quantidade de íon sulfato (equilíbrio de Donnan). Para o ciclo seguinte, reiniciando a sorpção de UO_2^{++} na coluna, o requisito mandatório é a eliminação quase completa do íon sulfato. Isto é conseguido por lavagem com água. Neste caso é aproveitada a lavagem com água para condicionar e quebrar o empacotamento do leito de resina, razão pela qual aplica-se a retrolavagem. Esta eliminação do íon sulfato da resina tem-se mostrado algo demorada, consumindo-se aproximadamente 2,5 volumes de resina em água, ou sejam, 360 litros de água, até que a última lavagem acuse baixo teor de sulfato ou seja mesmo isento. Esta lavagem dura aproximadamente 3 horas, o que deve ser considerado uma desvantagem do processo: tempo e consumo de água deionizada.

Contemplando uma produção em escala industrial, o inconveniente do tempo na lavagem da coluna poderia ser contornado pelo uso de uma bateria suplementar de colunas, de maneira que, ao terminar o ciclo de operações nas colunas, entraria em serviço a outra bateria de colunas, enquanto a primeira recebia a retrolavagem. Assim, seria possível manter em funcionamento a planta durante 24 horas/dia, continuamente. Realmente, algumas plantas de grande porte que fazem a separação e concentração de urânio de lixívias sulfúricas de seus minerais usam o sistema de baterias de colunas, com o propósito aqui mencionado.

A operação de retrolavagem, em condições ideais ,

poderia ser feita em ciclos alternados, em vez de ser posta em prática em todos os ciclos como foi feita até aqui em nossa pilôto. Esta retrolavagem é feita com fluxo de água de baixo para cima, em sentido contrário à saturação, lavagem e eluição, tendo por objetivo, além de complementar a retirada do íon sulfato, revolver o leito de resina e melhorando as condições de sorpção na carga seguinte.

Estes problemas aqui mencionados poderiam ser amenizados com a padronização das operações, porém, jamais poderá substituir a continuidade do processo.

D.3.3 - Dificuldades com a presença de fosfato

Uma das impurezas presentes no sal bruto de urânio fornecido pela Administração da Produção da Monazita é o fósforo, na forma de fosfato, uma vez que o diuranato de sódio lá obtido é proveniente da monazita. A descontaminação do íon fosfato no processo aqui descrito, como vimos, é iniciada na etapa de dissolução fracionada do DUS, onde há uma retenção de aproximadamente 85% do fosfato na torta residual. A descontaminação final e total do íon fosfato deverá ser feita depois no processo de troca iônica propriamente dito, isto é, nas colunas de resina catiônica. Era de se esperar que, sendo o fosfato uma impureza aniônica, sua descontaminação numa resina catiônica não apresentasse nenhuma dificuldade. Isso na prática não ocorreu. Realmente, há uma boa descontaminação na resina catiônica, onde mais de 90% do fosfato do influente deixa a coluna de resina, mas os restantes 10% ficam na coluna. Para remover o íon fosfato é que foi introduzida a lavagem das colunas com HNO_3 0,2M. Esta lavagem é um tanto exagerada em volume exatamente porque o íon fosfato tende a ficar retido pela resina, ou por adsorção física ou na forma de complexos catiônicos com o íon urânio (p. ex. $\text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+$). Desta forma, a lava-

gem nítrica é ajustada o suficiente em volume para reduzir a um mínimo conveniente o fosfato, pois na eluição, praticamente todo fosfato acompanha o urânio e na etapa de precipitação com NH_3 não há chance de descontaminação, ficando, portanto, todo o fosfato no precipitado de DUA.

Em conclusão, a presença de fosfato no concentrado de urânio (DUS) representa, para o processo de troca iônica aqui descrito, uma desvantagem, uma vez que para sua descontaminação até um mínimo aconselhável requer grandes volumes de HNO_3 0,2M. Concentrações maiores de ácido nítrico diminuem o volume necessário para a descontaminação do fósforo, mas diminui também o rendimento do processo pela eluição de maiores quantidades de urânio.

Para um concentrado de urânio isento ou com muito pouco fósforo, o processo de troca iônica não apresentaria esta desvantagem, podendo a lavagem com ácido ser reduzida a um volume de resina (140 litros) ou mesmo ser eliminada, sofrendo apenas lavagem com água para eliminação do urânio intersticial. Este seria, por exemplo, o caso de um concentrado de urânio que pudesse vir a ser obtido partindo-se do mineral uranífero do Morro do Agostinho, Poços de Caldas, MG, praticamente isento de fósforo, tório e terras raras. Para um tal concentrado, que infelizmente não pudemos submeter ao processo de troca iônica aqui descrito, pois ainda não está à disposição, o processo seria muito favorável, não existindo a preocupação das presenças maiores de tório, terras raras e fosfato. Para este concentrado a operação de descontaminação com ácido oxálico seria eliminada e a operação de lavagem com HNO_3 0,2M seria reduzida consideravelmente.

D.4 - Conclusões

Este trabalho pretendeu mostrar, em resumo, os estudos feito

tos e os resultados obtidos com a segunda planta piloto de purificação de urânio baseada no processo de troca iônica com resina catiônica, aplicando todo o conhecimento adquirido durante a operação da primeira planta piloto⁽¹⁾, mostrando a evolução e modificações forçadamente introduzidas pela nova experiência acumulada. Desta experiência acumulada surgiu praticamente um fluxograma modificado. Trabalhando, acertando e errando, fazendo modificações impostas pelas circunstâncias do próprio trabalho, um novo fluxograma surgiu, foi experimentado e com êle colhido o fruto de uma preparação de 1000 quilos de DUA de elevada pureza química (a piloto já havia produzido 500 quilos pelo processo anterior, totalizando portanto 1500 quilos). Este material foi colocado à disposição da Divisão de Metalurgia Nuclear do IEA para a continuação dos trabalhos no campo da tecnologia dos elementos combustíveis, encaminhando-o para a preparação dos próprios elementos combustíveis.

Para atingir o novo fluxograma, aqui descrito, a piloto sofreu praticamente três modificações. Iniciou operando nos mesmos moldes e conceitos da primeira piloto da Divisão de Radioquímica⁽¹⁾, que logo teve de ser modificada. Esta modificação foi iniciada por um estudo, em laboratório, passando depois à escala piloto, da dissolução do próprio concentrado (DUS), dissolução essa estudada pormenorizadamente e feita fracionadamente⁽⁷⁾. Com isso, hoje é possível obter soluções de nitrato de urânio clarificadas, estáveis, com concentração e características constantes. O grande passo seguinte surgiu da necessidade de melhorar o processo no que se referia à presença de tório e terras raras e sua descontaminação. Dois fatores influíram aqui: 1º) o teor de tório e terras raras no DUS variam muito, podendo ir de 0,3 a 8% (ThO_2), o que resultava em soluções de nitrato de urânio com teores variados em tório, embora se mantivesse a mesma concentração em urânio. Isso implicava em saturações e eluições em tempos diferentes na piloto, pois quanto mais tório na solução, mais frequentemente a coluna nº 1 (destinada à retenção do tório)⁽¹⁾ deveria ser eluí

da. Com eluições mais frequentes e mesmo imprevistas em função do tempo, as interrupções na pilôto eram também mais frequentes e soluções altamente contaminadas em tório eram submetidas à recuperação para não acumular tório no processo. Destas dificuldades surgiu a idéia de descontaminação de tório e terras raras com ácido oxálico. Esta foi pormenorizadamente estudada em laboratório e depois de comprovado seu êxito, aplicada em escala pilôto. Com isso foram conseguidas algumas vantagens:

- a) eliminação da chamada coluna nº 1⁽¹⁾, que agora estava à disposição do processo para ser saturada com urânio, do mesmo modo que as outras duas colunas;
- b) foram eliminadas soluções ricas em urânio e tório para serem recuperadas, com a necessidade de separação dos dois elementos para evitar o retôrno e acúmulo de Th no processo;
- c) foram diminuídas as recuperações de urânio, tendo o processo ainda o mérito de introduzir nas colunas soluções de teores constantes em tório e terras raras (teores residuais, muito baixos, após a precipitação dos oxalatos).

Finalmente, uma nova modificação, também imperiosa, se fez necessária. Os diuranatos de amônio obtidos pela primeira pilôto continham apreciáveis quantidades de sulfato⁽¹⁾, variando de 3 a 14% SO_4/DUA , o que resultou em dificuldades nas etapas de redução a UO_2 com hidrogênio, produzindo H_2S e corroendo os fornos metalúrgicos. A pilôto da DEQ, em seu fluxograma modificado, utiliza um processo de precipitação reversa do DUA, para o mesmo sulfato de urânio eluído das colunas de troca iônica com sulfato de amônio. O processo foi estudado em laboratório e depois levado à planta pilôto. Graças a esta precipitação de modo reversa, os DUA

são obtidos com baixo teor de SO_4 , no máximo 0,4-0,8% SO_4/DUA . Esta taxa de sulfato não constitui impureza, pelo contrário, é uma vantagem, sendo mesmo recomendada a adição de sulfato para atingir aproximadamente 1% SO_4/DUA para as operações metalúrgicas de redução a UO_2 , melhorando as suas características⁽¹²⁾. Assim, além de fornecer um DUA com baixo teor em SO_4 , este já está em condições ótimas para a sua posterior redução metalúrgica a UO_2 .

Finalmente, ainda algumas palavras sobre o objetivo desta pilôto. Ela foi projetada, construída e operada para a purificação e transformação do concentrado de urânio fornecido pela Administração da Produção da Monazita, fornecido na forma de diuranato de sódio. Vimos que este concentrado difere do da maioria dos países produtores de urânio, com exceção talvez somente da Índia, que também processa monazita. Assim, ele apresenta como características principais a presença de tório, terras raras e fosfato, cuja descontaminação deve ser considerada em função do processo químico utilizado.

Este trabalho responde pelos estudos de purificação e aplicação do método aqui descrito para o diuranato de sódio brasileiro. Ficamos na expectativa de submeter o processo de troca iônica como aqui apresentado, ou com modificações se necessárias, a um outro tipo de concentrado. Seria, como já mencionamos, o caso de se aplicar a um concentrado proveniente da industrialização do mineral uranífero do Morro do Agostinho, Poços de Caldas, para o qual é de se prever uma boa simplificação no processo, resultando um processo menos laborioso e com maior rendimento.

Quanto aos trabalhos de Química Analítica como suporte às pesquisas em laboratório e à operação da planta pilôto, buscou-se conhecer e aplicar métodos mais rápidos, embora alguns deles sejam menos exatos. Para apenas citar algo neste particular, mencionamos a introdução de um método rápido, cômodo e de precisão rela

tivamente boa, para a determinação direta de urânio nas diversas soluções, com a determinação simultânea de tório. Isso foi conseguido por via radiométrica⁽¹⁴⁾, determinando-se o urânio através da altura do fotopico do Urânio-235 e o tório através do fotopico do tório-234. Assim, em todas as amostras submetidas à análise, era possível conhecer a concentração de urânio (com 3 a 8% de erro) e na mesma determinação conhecer a relação Th/U e com isso saber o fator de descontaminação do tório. Uma análise como esta, utilizando um analisador monocanal de raios gama, leva 10 minutos e com um multicanal o tempo é consideravelmente reduzido. Uma determinação de tório e urânio por método químico envolve separações demoradas, reduzindo em muito o número de análises realizadas por dia.

D.5 - Agradecimentos

Os autores desejam externar seus agradecimentos a todas as pessoas que com eles colaboraram, tornando possível o presente trabalho.

À Metalúrgica Conger Ltda, de Piracicaba, que construiu o equipamento em aço inoxidável e que tem prestado assistência com presteza. À Promontial, que executou os serviços de montagem. À Honeywell Contrôles Ltda, pela instalação do instrumental de controle.

À Administração da Produção da Monazita, pela solicitude com que nos tem atendido, oferecendo inclusive seus serviços de laboratório. Ao Departamento da Fiscalização do Material Radioativo da CNEN, pelo fornecimento do concentrado de urânio.

Ao Setor de Química Analítica da DEQ queremos agradecer à Dra. Ludmila Federgrün e seus colaboradores pelo enorme número de determinações realizadas; à Srta. Bertha Floh pelas numerosas determinações fluorimétricas de urânio; à Sra. Harko Tamura e Srta.

Elisa K. Tomida, pelas numerosas determinações radiométricas de urânio, de tório e relação Th/U. Ao Laboratório de Espectrografia, à Sra. Alzira Lourenço Deppe e ao Sr. Roberto Lordello, pelas análises espectrográficas das impurezas nos diuranatos de amônio. Ao Laboratório Técnico, à Sra. Jurany Barranqueiro pela colaboração prestada.

Na Planta Pilôto desejamos destacar e agradecer a colaboração do Eng^o Adelino Cussiôl Filho, do Eng^o Israel Gochnarg e do Eng^o José Adroaldo de Araújo, e em particular, a atuação dedicada dos auxiliares Amado Tobias de Andrade, Fuad Souza Cury, João Calvanese e Oswaldo Martins.

Deixamos nossos reconhecimentos ao Prof. Dr. Fausto W. de Lima, sob cuja orientação foi construída e operada a primeira planta pilôto para purificação de urânio no IEA.

Ao Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni, Diretor do Instituto de Energia Atômica, nossa gratidão pelos constantes estímulos e condições de trabalho que proporcionou, sem esmorecimento, sem o que este trabalho não teria sido possível.

D.6 - Abstract

This paper describes the installation and operation of a pilot plant for uranium purification based on an ion-exchange process. The preparation of uranyl nitrate solution .. used to feed the ion-exchanger columns is performed by fractional dissolution of raw sodium diuranate. The decontamination of thorium plus rare earth elements are achieved by oxalic acid precipitation directly in the bulk of uranyl nitrate. The decontamination of various impurities is enhanced by an EDTA-complex formation before the uranyl load on the strong cationic resin bed. The uranyl sulfate obtained by eluting the resin column with ammonium sulfate is reverse precipitated to avoid sulfate coprecipitation in the nuclear grade ammonium diuranate obtained.

D.7 - Referências bibliográficas

- (1) Lima, Fausto W., e Abrão, Alcídio - "Produção de Compostos de Urânio Atômicamente Puros no Instituto de

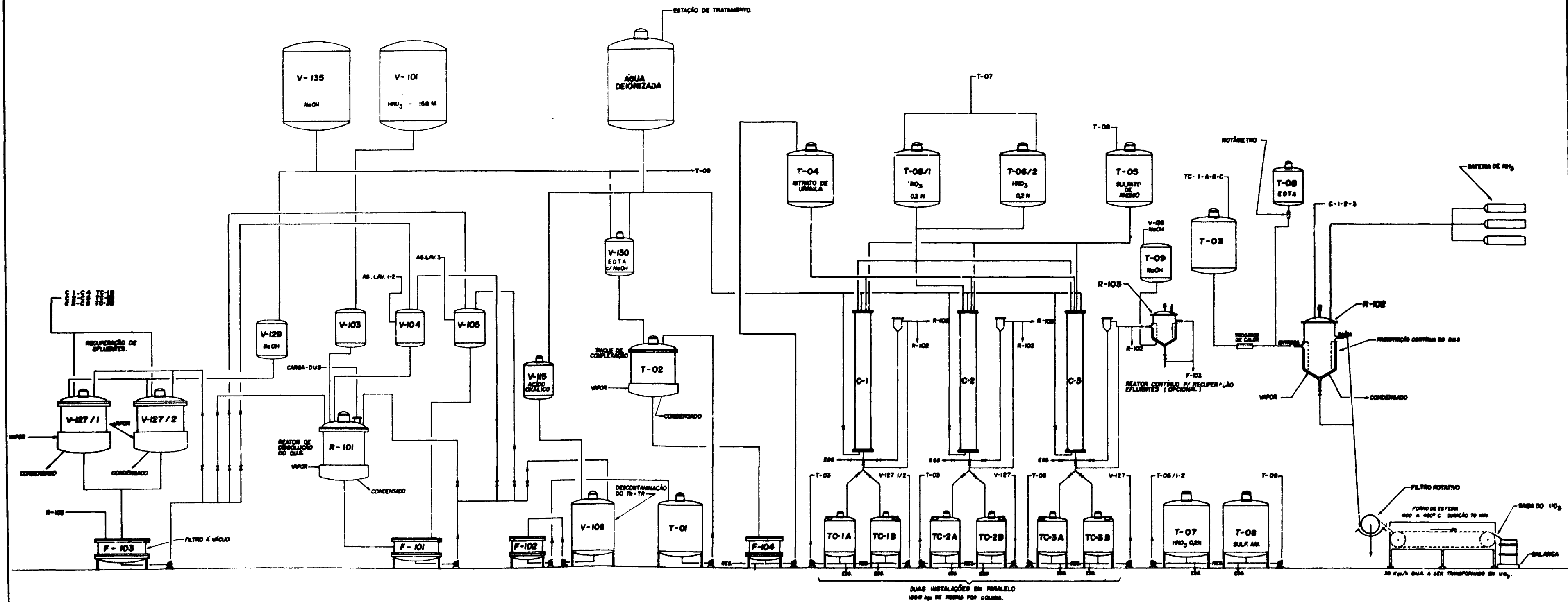
- Energia Atômica" - Publicação IEA nº 42, abril de 1961.
- (2) Souza Santos, T.D., Haydt, H.M. e Freitas, C.T. - "Fabricação dos elementos combustíveis de UO_2 para o conjunto sub-crítico "Re-Suco" - Metalurgia Rev. Ass. Bras. Met. v. 21, nº 88, p. 217-222, 1965, Publicação IEA nº 92.
 - (3) Comissão Nacional de Energia Nuclear, Patente nº 63.238 - Dep. Nac. Propriedade Industrial - "Processo de produção de urânio nuclearmente puro".
 - (4) Ribas, Antonio G.S. e Abrão, Alcídio - "Estudos de Sorpção de Urânio contido em Soluções de Nitrato de Urânio por Resina Catiônica Forte e sua Eluição com Sulfato de Amônio. Parte I: Fixação Seletiva de Tório. Publicação IEA nº 209 - 1970.
 - (5) Ribas, Antonio G.S. e Abrão, Alcídio - "Estudos de Sorpção de Urânio contido em soluções de Nitrato de Urânio por Resina Catiônica Forte. Parte II: "Efeito do EDTA na Descontaminação do Tório". Publicação IEA nº 210, 1970.
 - (6) Krumholz, P. and Gottdenker, F., "Proceeding of the Intern. Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, vol. 8, p. 126, 1955.
 - (7) Abrão, Alcídio, and França Jr., "Preparation of Clear Uranyl Nitrate Solution by Fractional Dissolution of Sodium Diuranate" - Materials Technology - An Inter-American Approach San Antonio, Texas, May, 20-24, 1968.
 - (8) Abrão, Alcídio, França, Jr., J.M. e Araujo, J. Adroaldo, "Precipitação de DUA a partir de Sulfato de Urânio: descontaminação do íon SO_4^{--} por precipita

ção reversa" - a ser publicado pelo IEA.

- (9) Brill, K.J. and Krumholz, P., 3rd. Inter-American Symposium on the Peaceful Application of Nuclear Energy", Rio de Janeiro, july, 1960, p. 38-59.
- (10) Flaschka, H.A., "EDTA Titrations", Pergamon Press , London, 1959, p. 23.
- (11) Ribas, Antônio G., e Abrão, Alcídio "Comportamento do Íon Fosfato em Resinas Catiônicas Carregadas com U-VI, Fe-III e Th-IV" - a ser publicado pelo IEA.
- (12) Harrington, C.D. and Ruelle, A.E., "Uranium Production Technology", D. Van Nostrand Co., Inc., N. Y. 1959, p. 63.
- (13) Rodden, C.J., "The Role of the Analyst in the Preparation of High Purity Nuclear Materials", J.Chem. Ed., 36, 458 (1959).
- (14) Abrão, Alcídio and Tamuro, Harko - "Routine Radiometric Determination of Uranium by Gamma-Ray Spectrometry" - Publicação IEA nº 170, August, 1968.
- (15) Federgrün, Ludmila, e Abrão, Alcídio - "Determinação Espectrofotométrica de Boro em Urânio, Alumínio e Magnésio: Extração de Tetrafluorborato de Monometiltionina" - Publicação IEA nº 165, junho, 1968.
- (16) Abrão, Alcídio, Pedri, Elírio e Moraes, Sergio "Determinação de Metais Alcalinos e Alcalino-Terrosos e Manganês em Compostos de Urânio, por Expectrofotometria de Absorção Atômica" - trabalho apresentado à XXI Reunião Anual da Soc. Brasileira para o Progresso da Ciência, Pôrto Alegre, julho 1969.
- (17) Abrão, Alcídio, Moraes, Sergio e Pedri, Elírio- "Determinação de Microquantidades de Cádmi_o, Cobre e

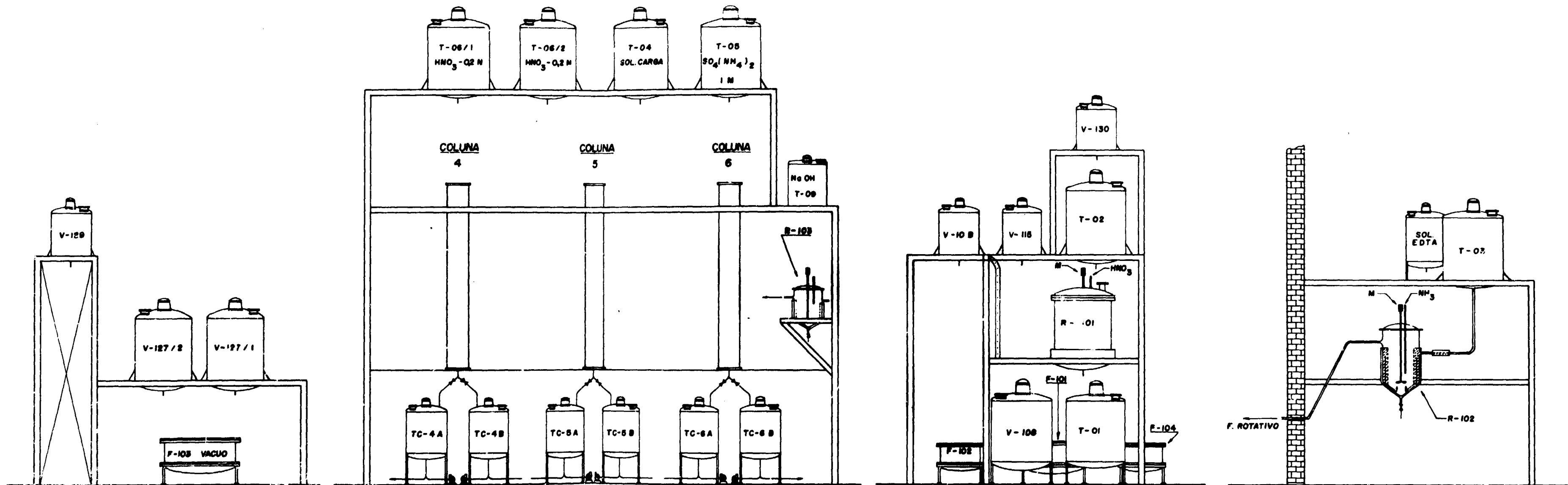
Prata em Urânio de Elevada Pureza, por Espectrofotometria de Absorção Atômica" - apresentado à XXI Reunião Anual da Soc. Brasileira para o Progresso da Ciência, Pôrto Alegre, julho, 1969.

- (18) Nishioka, Isáo, A. Bueno, Ricardo F. de Capocchi , J. Deodoro T., - "Nota Preliminar sôbre a caracterização de UO_2 para a fabricação de elementos combustíveis" - Trabalho apresentado à XXIV Reunião da Associação Brasileira de Metais, S. Paulo, 7 a 12 de julho de 1969.



FLUXOGRAMA DA USINA DE PURIFICAÇÃO DE URÂNIO POR RESINA TROCA-ÍÔNICA.

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA			
DIVISÃO DE ENGENHARIA QUÍMICA			
DOCUMENTO	PROJETO	REVISÃO	DATA
F-13/3	FLUXOGRAMA DA USINA DE PURIFICAÇÃO DE URÂNIO POR RESINA TROCA-ÍÔNICA		
F-13			
ESCALAS:	1:50	VISTO:	17-6-70
APROVADO:		REVISÃO:	



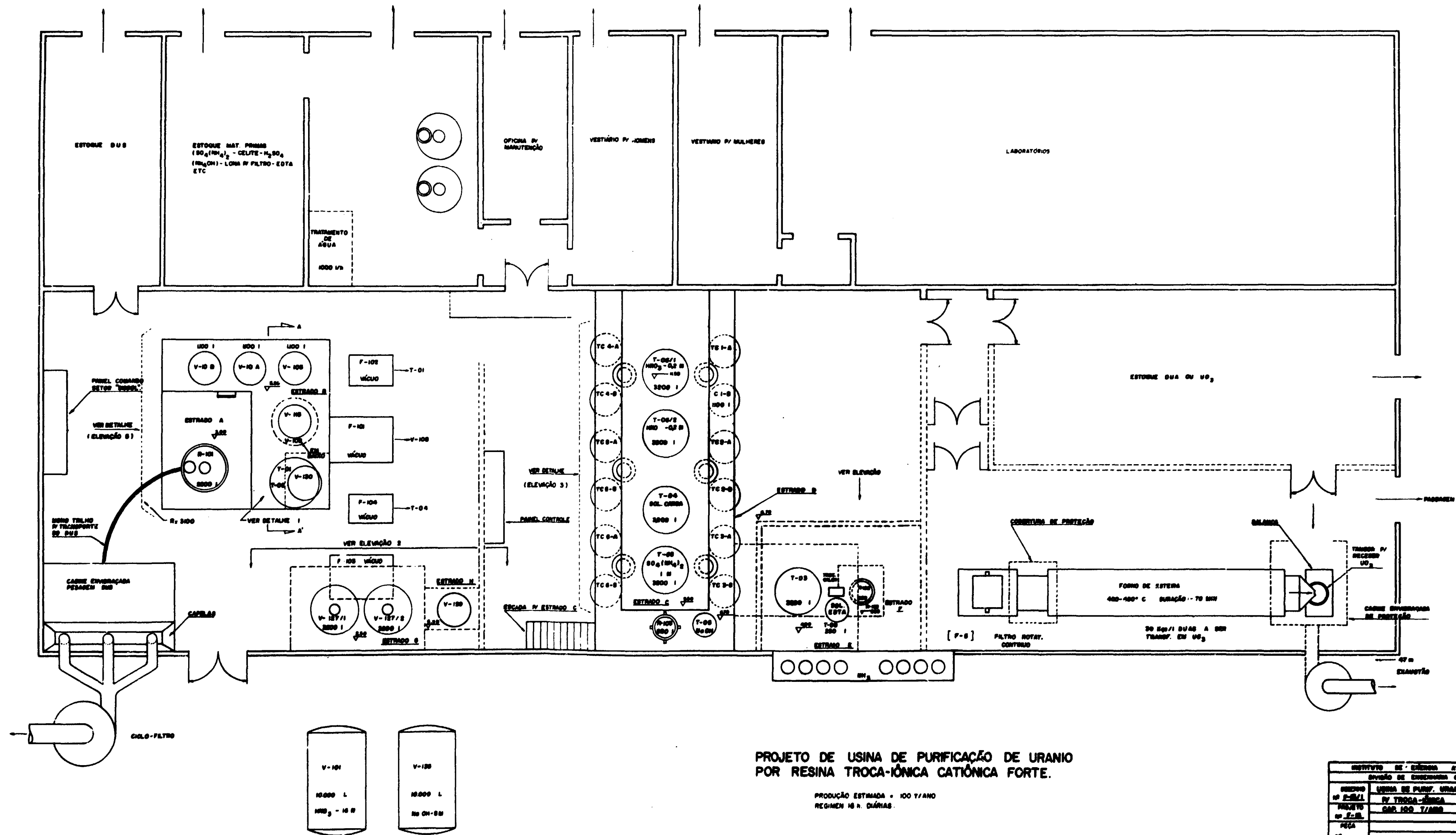
ELEVAÇÃO 2

ELEVAÇÃO 3

DETALHE A - A'

ELEVAÇÃO 4

POSICAO	DISCRIMINACAO	MATERIAL	OBSERVACAO
PROJETO F-12 MVS. RESEN L.M. FRANCA Jr.	PROJETO DE USINA DE PURIF. DE URANIO POR RESINA TROCA-IONICA CATIONICA FORTE PRODUCAO ESTIMADA = 100 T/ANO REGIMEN = 8 h DIARIAS		ELEVAÇÕES E DETALHES
EL. DE ORDEN		DESE. LAURO NAKAGAMI	ESCALA 1:50
NÚMERO 12/2		CALC.	
DATA 10-8-70		VDIV.	
FOR		APRO.	
		DATA	



**PROJETO DE USINA DE PURIFICAÇÃO DE URANIO
POR RESINA TROCA-ÍONICA CATIONICA FORTE.**

PRODUÇÃO ESTIMADA - 100 T/ANO
REGIMEN 16 h. DIÁRIAS.

INSTITUTO DE CIÊNCIAS ATÔMICAS			
Divisão de Engenharia Química			
UNIDADE	USINA DE PURIF. URANIO	PROJETO	
Nº P-2/L	DE TROCA-ÍONICA	PROJETO	
PROJETO	CAP. 100 T/ANO	PROJETO	
Nº P-2/L		PROJETO	
FECHA		PROJETO	
Nº		PROJETO	
ESCALA:	1:50	DATA:	8-8-70
REVISÃO:		REVISÃO:	