

Processo para recuperação de urânio em ácido fosfórico

João Duarte Neto, MSc *

1. INTRODUÇÃO
2. DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO
3. TESTES CONTÍNUOS DE LABORATÓRIO
4. CONCLUSÕES
5. BIBLIOGRAFIA

* Engenheiro Químico do Depto. de
Tecnologia Mineral, do Centro de
Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear
da NUCLEBRÁS

Resumo

Apresenta-se neste trabalho, resultados de estudos de desenvolvimento de processo para recuperação de urânio do ácido fosfórico via úmida, produzido a partir de concentrado obtido do minério fósforo - uranífero da jazida de Itataia-CE.

O processo que aqui se relata utiliza como extratante a mistura DEPA-TOPO, em um ciclo de extração envolvendo as seguintes etapas:

- . pré-tratamento do ácido;
- . ajuste do potencial de oxidação de forma

a assegurar que todo o urânio presente esteja na forma hexavalente;

- . extração do urânio contido no ácido;
- . lavagem (s) do solvente para remoção de impureza (s) indesejável (eis);
- . re-extração e precipitação de urânio;
- . regeneração do solvente.

Para obtenção de dados, e visualização do sistema, montou-se uma instalação em escala micro-piloto para processamento contínuo. Os dados obtidos mostraram que o urânio é recuperado com rendimento superior a 99%, podendo servir de suporte para o dimensionamento de uma unidade de maior dimensão.

1. Introdução

Estudos para recuperação de urânio contido em ácido fosfórico via úmida tiveram início na década de 50 nos Estados Unidos da América, mas dificuldades técnicas associadas ao baixo preço do urânio suspenderam as pesquisas e duas plantas comerciais, já em funcionamento, cessaram operação.

Porém, esse interesse foi revivido na década de 70, devido ao aumento do preço do urânio e foram desenvolvidos dois processos nos laboratórios de Oak Ridge Estados Unidos (1,2), baseados em conceitos de dois ciclos de extração. O primeiro utiliza, nos dois ciclos, a sinergia existente entre o ácido-di-etil-hexil-fosfórico (D_2EHPA) e óxido de tri-n-octilfosfina (TOPO), que em meio fosfórico constitui um extratante com suficiente capacidade extrativa. O segundo (1974) utiliza, em um ciclo, o ácido dioctilfenil fosfórico, solvente que apresenta elevada capacidade extrativa, e no ciclo de concentração emprega-se a mistura D_2EHPA - TOPO.

Esses processos foram testados em escala piloto e imediatamente unidades comerciais foram construídas na Florida - E.U.A., onde o ácido fosfórico via úmida

apresenta-se com concentração de urânio compreendida entre 0,15 - 0,20 g U_3O_8/l . A primeira geração de plantas iniciou operação em 1978 - 80.

O ácido fosfórico via úmida produzido a partir do concentrado fósforo-uranífero de Itataia-Ceará difere do ácido da Flórida, principalmente no que concerne sua concentração em urânio, compreendida entre 2-2,2 g U_3O_8/l . Assim propôs-se desenvolver um processo utilizando-se o solvente D_2EHPA - TOPO em um único ciclo de extração, objetivando a obtenção de dados que permitissem a comparação com processos baseados no conceito de dois ciclos.

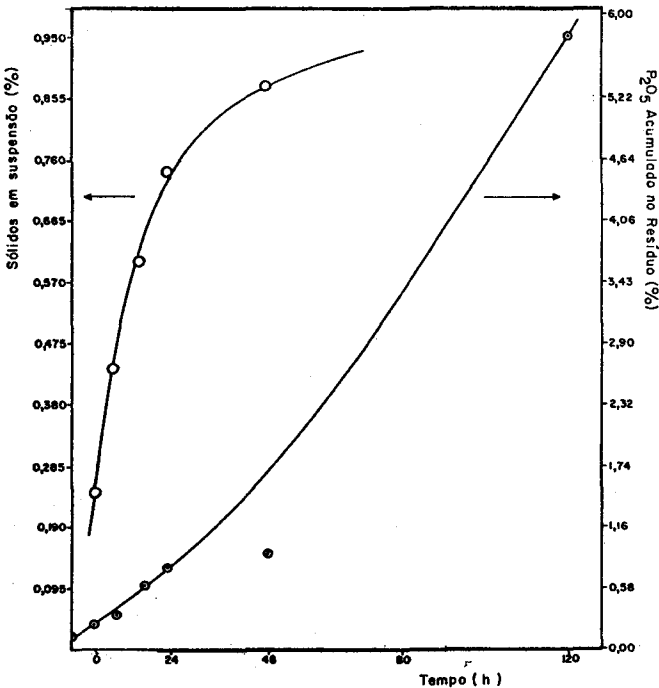
2. Desenvolvimento do processo

O processo geral de recuperação de urânio do ácido fosfórico empregando-se a mistura D_2EHPA - TOPO como extratante inclui as seguintes etapas:

- a). Pré-tratamento do ácido
- b). Extração - lavagens - re-extração de urânio (1 ou 2 ciclos)
- c). Precipitação de urânio
- d). Regeneração do solvente
- e). Pós-tratamento do ácido

O ácido fosfórico efluente do filtro, etapa de lixiviação, apresenta-se com temperatura em torno de 70°C e contém certa quantidade de sólidos em suspensão, predominantemente partículas de gesso. Além disso, existe a presença de matéria orgânica (compostos húmicos), que leva à formação de "crud" na interface do circuito líquido-líquido. O pré-tratamento consiste em resfriar o ácido fosfórico até a temperatura de $\approx 50^\circ\text{C}$, quando então há a precipitação de sólidos, partículas de gesso, fluorsilicatos de sódio e potássio, fosfatos de ferro e alumínio. Essa precipitação é função do tempo de maturação. As curvas apresentadas na Fig.1, mostram como variam os teores de sólidos em suspensão e fósforo, em função do tempo de maturação, à temperatura de 45°C.

Figura 1 - Maturação do ácido fosfórico

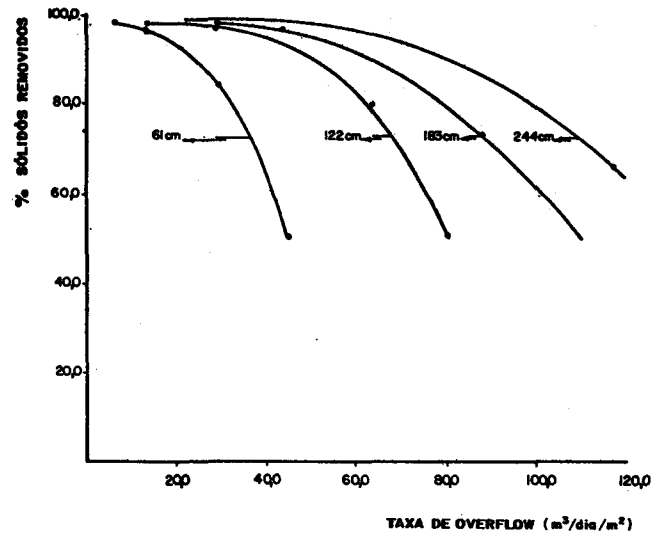


O ácido é enviado para a seção de clarificação onde, com o auxílio de flocculante do tipo poliacrilamida é clarificado. Testes foram realizados, usando-se o método do tubo longo (3) e as curvas da Fig.2 mostram que, para diferentes alturas de clarificadores (61 cm ... 244cm), obtém-se diferentes taxas de overflow, considerando-se a remoção de sólidos desejada.

A eliminação de matéria orgânica é realizada através do uso de leito de carvão ativado, utilizando-se várias colunas em série, onde não só ocorre a adsorção dos compostos húmicos, como há a clarificação final do ácido, o que assegura operação eficiente não levando à formação de "crud" na interface. A temperatura final do ácido situa-se entre 40-45°C. Sua composição química, com relação aos principais íons presentes, encontra-se compreendida entre os seguintes valores:

U ₃ O ₈	2,1 - 2,4g/l	P ₂ O ₅	370 - 390g/l
F ⁻	10 - 15 g/l	SO ₄ ²⁻	10 - 20g/l
Fe	13 - 18 g/l	Al	4 - 6g/l

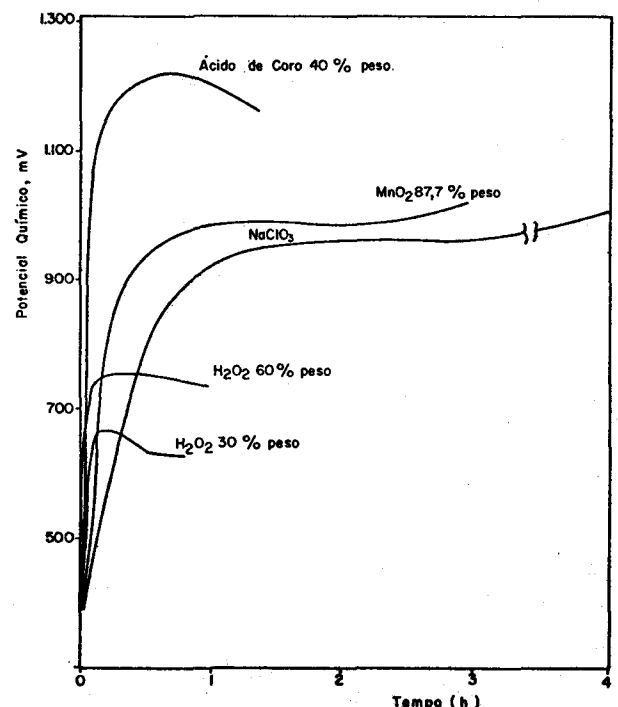
Figura 2 - Curvas de clarificação



Estudou-se as variáveis que mais afetam o processo de extração e os resultados obtidos foram coincidentes com os apresentados na literatura (1)

O solvente D₂EHPA - TOPO extrai urânio no seu estado hexavalente fazendo-se necessário submeter o ácido a uma oxidação, objetivando oxidar todo o urânio presente, antes da contactação com o solvente. Vários agentes oxidantes foram experimentados para esse propósito a exemplo do NaClO₃, MnO₂ e H₂SO₅ (ácido de caro). As curvas correspondentes às marchas de oxidação encontram-se na Fig.3, onde se constata a nítida superioridade do ácido de caro. O seu uso no entanto foi abandonado devido, principalmente, ao inconveniente de seu preparo. Bons resultados foram também conseguidos com H₂O₂, optando-se pela sua utilização.

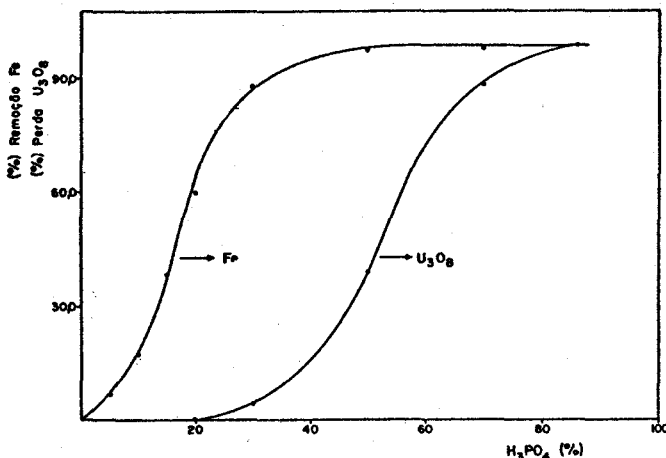
Figura 3 - Oxidação do ácido fosfórico



Foram desenvolvidos dados de equilíbrio com o solvente D₂EHPA - TOPO, na razão molar D/T = 4. Os resultados obtidos indicaram a possibilidade de carregar o solvente D₂EHPA 0,5M - TOPO 0,125M até concentração de 6,2g U₃O₈/ℓ conseguindo-se um refinado com 0,01g U₃O₈/ℓ, obtendo-se assim 99,5% de extração. Alguma quantidade de ferro é no entanto co-extraída, podendo alcançar 0,2g Fe/ℓ no solvente. O alumínio não é significativamente extraído mais o ferro, se mantido em fase orgânica, é parcialmente precipitado no circuito de re-extração e, na opção de produção de "yellow Cake" em forma de tricarbonato de urânio e amônia (TUA), contamina o produto final. Procurou-se um meio que possibilitasse sua eliminação e como consequência introduziu-se a etapa de remoção de impurezas (4).

Constatou-se que um ácido mineral é capaz de remover as impurezas presentes em fase aquosa (predominantemente ferro) e vários ácidos foram pesquisados, tendo-se concentrado os estudos no H₃PO₄. Concluiu-se dos resultados obtidos que a concentração de H₃PO₄ influi fortemente na remoção de ferro do solvente. Dois aspectos contraditórios, no entanto, devem ser considerados. O aumento da concentração de H₃PO₄ aumenta a eficácia de remoção de impurezas, mas acarreta maiores perdas de urânio para a fase aquosa. A curva abaixo, Fig.4, ilustra esse comportamento.

Figura 4 - Remoção de Fe e perda de U x concentração de H₃PO₄



Optou-se pelo uso de concentração de H₃PO₄ (29% P₂O₅) considerando-se a eficácia de remoção de ferro e possibilidade de reciclo de fase aquosa, evitando-se assim a perda de urânio no circuito.

Seguindo-se a etapa de remoção de impurezas o solvente orgânico é submetido a etapa de lavagem com água para eliminação do H₃PO₄ presente (extraído e arrastado), visto que a sua presença na etapa posterior de re-extração não só contamina o produto final, como acarreta problemas físicos e aumenta o consumo de amônia na re-extração com carbonato de amônia. O efluente aquoso ácido retorna para o filtro da etapa de lixiviação como água de lavagem.

O extrato encontra-se apto para a re-extração, onde são empregados dois estágios de equilíbrio. Alimenta-se solução diluída de carbonato de amônia no segundo estágio e no primeiro (entrada de fase orgânica) faz-se ajustes necessários, objetivando a precipitação do tricarbonato de urânio e amônia (TUA).

O solvente esgotado (em forma de sal de amônia) é regenerado com H₂SO₄ que fornece íons H⁺ para o D₂EHPA convertendo-o para sua forma ácida. A amônia é recuperada em forma de (NH₄)₂SO₄.

A etapa de pós-tratamento do ácido fosfórico é de fundamental importância pois, protege a planta de concentração de ácido fosfórico contra danificações no seu revestimento de borracha, que poderiam ocorrer devido a presença de orgânico arrastado pelo ácido. O meio mais comumente usado é flotação que deixa o ácido com teor 30ppm de orgânico, nível aceitável na Flórida. O uso de carvão ativado permite uma remoção mais eficiente, ficando o ácido praticamente isento de orgânico (1 ppm).

3. Testes contínuos de laboratório

Para o estudo do comportamento do sistema, realizaram-se ensaios contínuos numa instalação micropiloto montada nos laboratórios da Divisão de Processos do Departamento de Tecnologia Mineral-CDTN - NUCLEBRÁS. Tal instalação permite estudar toda a química do processo, alguns dados de projeto e extrapolar os resultados obtidos para instalações de maiores dimensões. Permite também analisar a eventual alteração do solvente ao fim de um número determinado de ciclos. Não permite, convenientemente, a determinação das perdas de solvente por estarem dependentes do grau de dispersão da mistura fase orgânica - fase aquosa, que é função do tipo de agitação escolhido e da geometria da instalação. Apresenta-se a seguir a sua descrição.

3.1. Descrição da instalação

A instalação micropiloto é flexível podendo ser montada, segundo qualquer arranjo estabelecido. Cada etapa (extração, re-extração, etc) é constituída por uma série de recipientes retangulares de acrílico associados dois a dois. O de menores dimensões é o misturador e o outro o decantador. O conjunto misturador-decantador designa-se por estágio.

Para operações isotérmicas os estágios são feitos em pares, providos de camisas para escoamento de água quente. O misturador comunica-se com o decantador através de uma abertura superior. Os decantadores apresentam uma saída inferior destinada à passagem de fase aquosa para o estágio anterior e o orgânico flui para um compartimento de onde é succionado para o

estágio seguinte. O nível da interfase dos decantadores é controlado, hidrostaticamente, pelo posicionamento adequado da conexão que liga cada sída de aquoso com o estágio anterior. A alimentação do sistema é feita por intermédio de bombas que fornecem vazões constantes.

3.2. Resultados de operação contínua.

O sistema foi montado, de acordo com fluxograma apresentado na Fig.5. A composição da fase aquosa de alimentação encontra-se na Tabela I. As condições estabelecidas assim como os resultados de operação contínua encontram-se na Fig.6. A temperatura manteve-se entre 40-45°C em todos os estágios e a separação de fases foi boa, não havendo tendência para a formação de "crud" na interface aquosa-orgânica. O rendimento de extração foi de 99,36%.

Figura 5 - Fluxograma I - Circuito com remoção de impurezas

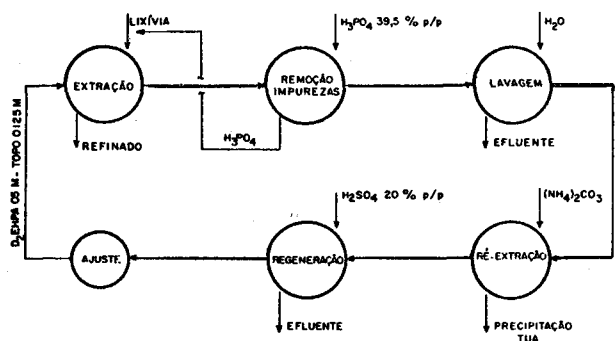
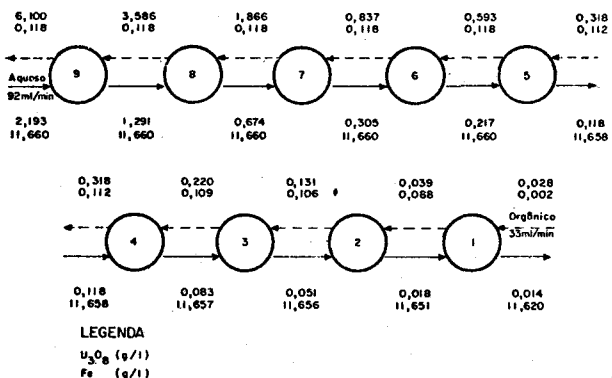


TABELA I - COMPOSIÇÃO DA FASE AQUOSA (g/l). TESTE 1

P ₂ O ₅	390	Th	0,069
U ₃ O ₈	2,18	SiO ₂	0,08
Fe	14,20	F-	12,9
Al	4,49	SO ₄ ²⁻	16,25
Ca	2,0	Fem*	650 mV
Mg	4,5		

* Após oxidação. Referência eletrodo Pt/calmelano.

Figura 6 - Etapa de extração



A Fig.7 mostra os dados de operação contínua representativos para etapa de remoção de impurezas. Pela análise dos resultados, 2 estágios são suficientes para remoção de ferro, uma vez que sua concentração no efluente orgânico do segundo estágio foi de 0,01g/l, valor aceitável que permite operação eficiente e obtenção de re-extrato em condições de se precipitar urânio tanto em forma de TUA, DUA ou peróxido. Outro efeito a se comentar é a reversão que ocorre quando a fase aquosa flui do segundo para o primeiro estágio, o que acarreta um aumento correspondente na concentração de urânio na fase orgânica. A Fig. 8 mostra os perfis de concentrações na etapa.

Figura 7 - Etapa de remoção de impurezas. Fluxograma I

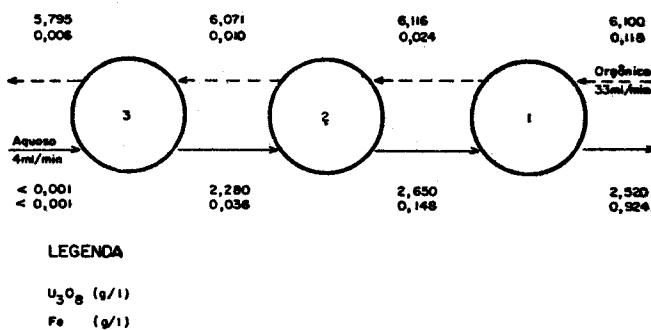
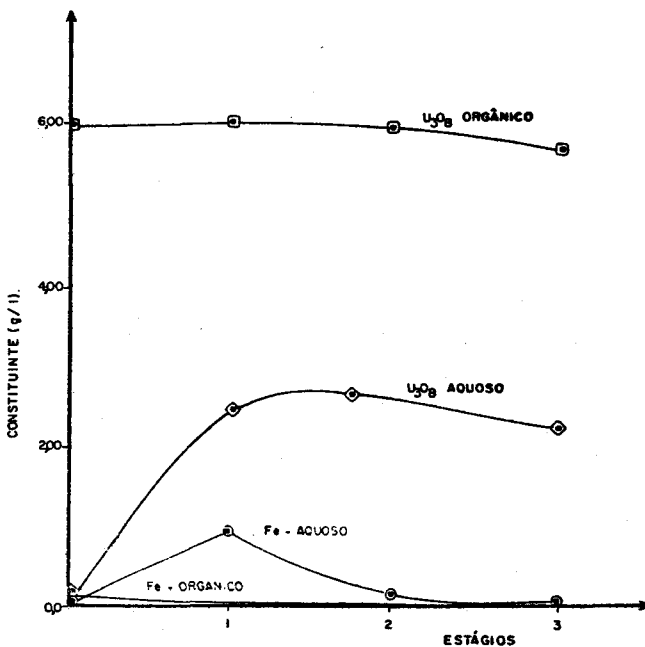


Figura 8 - Perfis de concentrações Etapa de remoção de impurezas

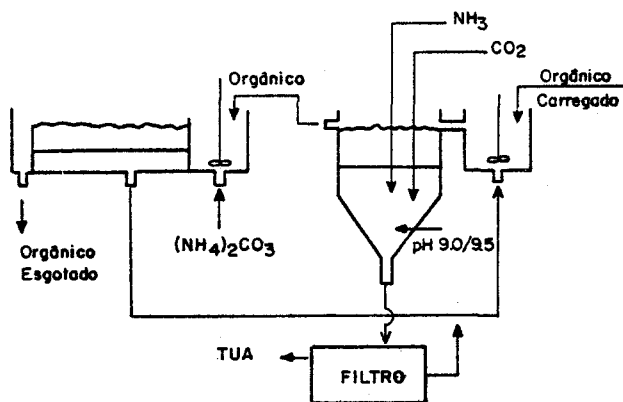


O efluente aquoso do primeiro estágio é reciclado para a etapa de extração. Contém urânio e ferro em concentrações médias de 2,52g U₃O₈/ e 0,924g Fe/ , respectivamente, o que leva a um pequeno acréscimo na concentração de urânio do ácido fosfórico via úmida de alimentação.

Após remoção de impurezas, o orgânico foi submetido à etapa de lavagem com água para posterior re-extração / precipitação

de urânio, usando-se carbonato de amônia, conforme diagrama esquemático mostrado na Fig.9.

Figura 9 - Diagrama esquemático de re-extração Precipitação



Obteve-se bom rendimento durante a operação, ficando o orgânico com concentração de urânio de 0,01g U_3O_8/l . A Tabela II mostra a composição do TUA seco a 110°C.

TABELA II - COMPOSIÇÃO DO TRICARBONATO DE URÂNIO E AMÔNIA (110°C)

U_3O_8	50,6%	Fe	0,10%
Ca	0,09%	Th	0,10%
PO_4	0,13%	F-	0,15%
CO_3	34%	Al	0,07%
SiO_2	0,08%	NH_3	13,5%

A regeneração do solvente foi feita com H_2SO_4 20% p/p.

4. Conclusões

Os resultados obtidos indicam a possibilidade de recuperação de urânio do ácido fosfórico via úmida de Itataia, com rendimento superior a 99% através de processo em um único ciclo de extração.

A introdução da etapa de remoção de impurezas mostrou-se satisfatória, permitindo obtenção de concentrado de urânio de excepcional pureza.

5. Bibliografia

(1) HURST, F.J.; CROUSE, D.J.; BROWN. Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop., (1): 122-128, (1972).

(2) HURST, F.J. & CROUSE, D.J. Ind. End. Chem., Process Des. Develop., (3): 286-290, (1974).

(3) CONWAY, R.A. & EDWARDS, V.H. Chemical Engineering., (18):167-170, sept. 1961

(4) DUARTE NETO, J. & TEIXEIRA SANTOS, A. Processo químico visando o aproveitamento do urânio contido em licores fosfóricos minerais (Patente Brasileira PI 8202674).