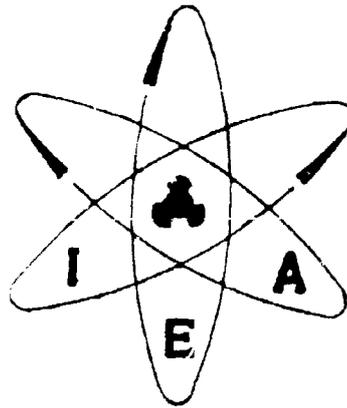


BR 74 00393



**PRECIPITAÇÃO REVERSA DE DIURANATO DE AMÔNIO A PARTIR DE
SOLUÇÕES DE SULFATO DE URANILO: DESCONTAMINAÇÃO DO
ÍON SULFATO**

ALCÍDIO ABRÃO, J. ADROALDO DE ARAÚJO e J. M. FRANÇA JR.

PUBLICAÇÃO IEA N.º 278
Novembro — 1972

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

**PRECIPITAÇÃO REVERSA DE DIURANATO DE AMÔNIO
A PARTIR DE SOLUÇÕES DE SULFATO DE URANILO:
DESCONTAMINAÇÃO DO ÍON SULFATO.**

**Alcídio Abrão, J. Adroaldo de Araújo
J.M. França Jr.**

**Departamento de Engenharia Química
Instituto de Energia Atômica
São Paulo - Brasil**

**Publicação IEA Nº 278
Novembro - 1972.**

Instituto de Energia Atômica

Superintendente: Rômulo Ribeiro Pieroni

Conselho Superior

Eng^o Roberto N. Jafet – Presidente

Prof.Dr. Emilio Mattar – Vice-Presidente

Prof.Dr. José Augusto Martins

Dr. Affonso Celso Pastore

Prof.Dr. Milton Campos

Eng^o Helcio Modesto da Costa

PRECIPITAÇÃO REVERSA DE DIURANATO DE AMÔNIO A PARTIR DE SOLUÇÕES DE SULFATO DE URANILO: DESCONTAMINAÇÃO DO ÍON SULFATO.

Alcídio Abrão, J. Adroaldo de Araújo
J. M. França Jr.

RESUMO

Este trabalho descreve uma técnica para a preparação de diuranato de amônio (DUA) a partir de soluções de sulfato de urânio provenientes da purificação de urânio via troca iônica (resina catiônica forte), por precipitação com NH_3 gasoso.

A precipitação de DUA por introdução direta de NH_3 à solução ácida de sulfato de urânio traz como consequência a coprecipitação do íon sulfato, cujos índices podem ser tão altos quanto 10 a 14% SO_4/DUA .

Para contornar tão grave inconveniente estudou-se uma inversão na ordem de introdução dos reagentes, provocando a precipitação do DUA de modo a manter o pH da mistura acima de 6 durante toda a precipitação. Esta modificação aliada ao ajuste de outros parâmetros como temperatura de precipitação, tempo de reação, tempo de envelhecimento, concentração da solução de urânio e pH, possibilitaram um êxito total na preparação de DUA com baixos teores de sulfato.

O procedimento foi aplicado em escala piloto, de modo descontínuo (batelada) e num reator de precipitação contínua, conseguindo-se nos dois tipos de precipitação produtos com baixo teor de sulfato.

I. INTRODUÇÃO

Conta o Instituto de Energia Atômica com duas unidades pilotos de purificação e transformação de compostos brutos de urânio em produtos de elevada pureza química. A primeira destas plantas pilotos é baseada no princípio de troca iônica, cuja instalação, desempenho e resultados obtidos durante mais de um ano de funcionamento purificando concentrados de urânio provenientes do processamento químico da monazita (diuranato de sódio) já foram publicados^{1/}. A outra planta piloto usa o bem divulgado processo de extração do nitrato de urânio em fosfato de n-tributíla^{2/}.

Na unidade piloto de troca iônica^{1/} é feita a sorção seletiva do íon urânio em resina catiônica forte, a partir de soluções de nitrato de urânio e sua descontaminação de vários elementos que o acompanham. A coluna de resina, depois de lavada devidamente, é eluída com sulfato de amônio, este sendo o eluente empregado no processo de troca iônica desenvolvido no IEA^{3/}. O eluído resultante é uma solução límpida de sulfato de urânio. Diuranato de amônio (DUA) de grau nuclear é obtido a partir deste eluído, cuja composição é, aproximadamente, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1M e UO_2SO_4 , com uma concentração de urânio variando de 48 a 55g U/litro, e pH 1,8 - 2,0. A precipitação é feita com NH_3 gasoso.

A precipitação de diuranato de amônio a partir deste eluído, pelo borbulhamento direto de NH_3 na solução quente ($60 - 80^\circ\text{C}$) de sulfato de urânio produz um precipitado denso, amarelo tijolo, com características de acentuada cristalização, facilmente filtrável e de decantação rápida⁽³⁾. Nossa experiência acumulada nesta técnica de precipitação de DUA mostrou que ocorria uma pronunciada coprecipitação do íon sulfato, tão elevada que podia alcançar de 8 a 14% de SO_4/DUA . O uso deste DUA pela equipe do Departamento de Metalurgia Nuclear do IFA mostrou que, infelizmente, quando submetido à redução direta com hidrogênio para ser convertido em UO_2 produzia considerável quantidade de $\text{H}_2\text{S}^{(4)}$, com a desvantagem de causar séria corrosão nos fornos de redução. Este inconveniente obrigou à calcinação do DUA à temperatura de $850^\circ\text{C}^{(4)}$ para a eliminação do sulfato coprecipitado e obtenção de U_3O_8 , impedindo assim o uso direto do DUA para a preparação de UO_2 .

Para reprimir a coprecipitação de sulfato no DUA obtido a partir de soluções de sulfato de urânio eluído das colunas de resina trocadora de íons (tipo forte) foram realizadas pesquisas bem sucedidas, permitindo obter diuranatos de amônio com relações SO_4/DUA entre 0,2 e 0,8% (massa/massa).

Este trabalho relata as experiências feitas com o objetivo de obter um procedimento para a precipitação de diuranato de amônio a partir de soluções de sulfato de urânio, permitindo chegar a um produto final com baixo teor de sulfato coprecipitado. O procedimento foi aplicado em escala piloto, de modo descontínuo (batelada) e num reator de precipitação contínua, conseguindo-se nos dois tipos de precipitação produtos com baixo teor de sulfato.

II. ESCOLHA DO ELUENTE PARA O ÍON UO_2^{++} FIXADO EM RESINA CATIONICA

A unidade piloto de purificação de urânio baseada em troca iônica, em operação no Departamento de Engenharia Química (DEQ) do IEA, usa leito estático de resina cationica tipo forte⁽¹⁾ na qual o urânio é fixado na forma de seu íon UO_2^{++} . Experiências em escala laboratório indicaram que apenas poucos reagentes eram convenientes para a eluição do urânio da resina cationica, entre eles os íons Cl^- , SO_4^{--} , e CO_3^{--} , na forma de seus sais de amônio. O íon Cl^- em concentrações acima de 1M é um eluente bastante eficiente para remover o urânio da coluna, mas por várias considerações práticas, principalmente problemas de corrosão, deixou de ser usado. O íon CO_3^{--} embora menos eficiente como eluente para o urânio fixado na resina cationica, poderia ser usado. Entre as várias desvantagens neste caso estão uma eluição mais prolongada, com consumo maior de reagente, volumes maiores e, portanto, menor concentração e demorada lavagem da coluna com água, esta devendo estar isenta de carbonato para o início do ciclo, cuja solução de carga é ácida. O íon SO_4^{--} se apresentou como o mais conveniente como eluente, sendo eficiente e não apresentando problemas para a complementação do ciclo nas colunas de resina; usou-se sulfato de amônio, sal produzido industrialmente no país, com elevada pureza e a preços convenientes.

Por outro lado, a coprecipitação do íon sulfato no DUA obtido por borbulhamento direto de NH_3 na solução de sulfato de urânio - sulfato de amônio se constituiu num inconveniente sério. Tendo, pois, a escolha do eluente recaído no sulfato de amônio, procurou-se achar uma técnica de precipitação do diuranato de amônio de modo a evitar a coprecipitação do íon sulfato.

III. PRECIPITAÇÃO REVERSA DE DIURANATO DE AMÔNIO

Para evitar a coprecipitação do íon sulfato no DUA, procurou-se modificar a maneira original⁽²⁾ de precipitação do diuranato que era feita por borbulhamento direto de NH_3 na

solução de sulfato de urânio. A solução mais prática e conveniente encontrada foi a de alterar as condições de precipitação, o que foi conseguido partindo-se de uma situação tal que o reator de precipitação continha no início uma solução diluída de NH_4OH sobre a qual era introduzida a solução de sulfato de urânio (eluído das colunas de resina). Controlou-se a admissão da solução de sulfato de urânio e o borbulhamento simultâneo de NH_3 de tal modo que o pH da mistura era mantido acima de 6 durante toda a precipitação. Com este artifício conseguiu-se resolver o problema evitando-se a coprecipitação de sulfato.

Os resultados obtidos em laboratório foram transferidos para a escala piloto, com bom êxito.

IV. PROGRAMAÇÃO DOS ESTUDOS EXPERIMENTAIS DOS PARÂMETROS QUE AFETAM A PRECIPITAÇÃO DO DIURANATO DE AMÔNIO.

Considerando que o DUA preparado na unidade piloto é destinado à transformação subsequente em outros produtos, como o UO_3 , o U_3O_8 , o UO_2 e o UF_4 , claro está que o diuranato deve se enquadrar dentro de certas exigências tecnológicas. Não se tratava, portanto, de apenas eliminar a coprecipitação do íon sulfato, mas também de obter DUA com os requisitos apropriados à preparação de outros produtos utilizáveis no ciclo do combustível nuclear.

Com este objetivo foram considerados e estudados os principais parâmetros que afetam as condições de precipitação do DUA, usando como material de partida o eluído já mencionado, consistindo de uma solução de sulfato de amônio e sulfato de urânio.

Foi feita uma programação experimental para estudar os seguintes parâmetros na precipitação do diuranato de amônio:

GRUPO EXPERIMENTAL	PARÂMETRO ESTUDADO
G.1	efeito de diluição
G.2	pH da solução inicial no reator e pH da mistura durante a precipitação.
G.3	tempo de precipitação (tempo de residência)
G.4	tempo de envelhecimento após o final da precipitação.
G.5	temperatura de precipitação
G.6	concentração de urânio no sulfato de urânio
G.7	tempo de filtração.

IV.1. EFEITO DE DILUIÇÃO

Tendo em vista o requisito de iniciar a reação de precipitação partindo com um determinado volume de solução alcalina no reator de precipitação (solução diluída de NH_4OH), à qual é adicionada a solução de sulfato de urânio, foi escolhida uma relação para os volumes de água no reator e de sulfato de urânio adicionado, de modo a evitar maior diluição do eluído.

Inicialmente, estes estudos visavam também o reaproveitamento do filtrado, que é essencialmente sulfato de amônio, para ser reutilizado como eluente da coluna, melhorando

assim a economia do processo. As experiências foram conduzidas de modo a evitar o quanto possível uma diluição desnecessária do sulfato de urânio ao ser adicionado sobre a solução diluída de NH_4OH no reator de precipitação. Os resultados experimentais em escala laboratório mostraram que a precipitação pode ser conduzida num grande intervalo de diluição, uma vez que sejam observados valores de pH acima de 6 durante toda a precipitação. Em escala piloto esta diluição foi limitada à cobertura da sonda do pHmetro que se acha colocada próxima ao fundo do reator de precipitação^{1/1} requerendo para isso um volume de 75 litros de NH_4OH diluído para um volume máximo de 425 litros de sulfato de urânio usado na precipitação em batelada (descortínua).

IV.2. pH DA SOLUÇÃO INICIAL NO REATOR E pH DA MISTURA DURANTE A PRECIPITAÇÃO

Como já foi mencionado, o êxito da precipitação do DUA com baixo teor de sulfato coprecipitado está em se iniciar a precipitação mantendo o pH da mistura suficientemente elevado desde o início da operação. Para isso o reator de precipitação contém, no início da operação, um certo volume de solução de NH_4OH diluído sobre a qual será adicionado o sulfato de urânio. No caso da operação em planta piloto, este volume inicial de NH_4OH foi limitado à geometria do reator de precipitação^{1/1}, com solução suficiente para sensibilizar a sonda do pHmetro colocada dentro do reator.

O êxito da baixa precipitação de sulfato no DUA está na manutenção de pH elevado durante toda a reação, podendo-se dizer que este é o parâmetro mais importante. A otimização do parâmetro pH da mistura foi estudada fazendo-se uma série de experiências com os seguintes valores de pH: 5,0 – 5,5 – 6,0 – 6,5 – 7,0 – 7,5 e 8,0, e procurando observar sua interligação com os outros parâmetros estudados.

IV.3. TEMPO DE PRECIPITAÇÃO (TEMPO DE RESIDÊNCIA)

A duração da precipitação (em batelada) e o tempo de residência da mistura no reator (precipitação contínua) são fatores que influem na relação SO_4/DUA e nos característicos da filtração do precipitado obtido. O tempo de precipitação é controlado pela adição da solução de sulfato de urânio, que sendo ácida (pH 1,8 - 2,0), deve ser admitida no reator de modo a manter sempre pH relativamente alto, por admissão simultânea de NH_3 . Em escala laboratório foram feitas experiências com as seguintes durações, para a adição de um litro de solução de sulfato de urânio: 15, 20, 25, 30, 45 e 90 minutos. Em escala piloto o tempo de duração da precipitação do DUA foi escolhido em função da vazão da solução de urânio admitido no reator de precipitação, sendo encontrado como o melhor resultado uma vazão de 2,5 litros/minuto (precipitação contínua)

IV.4. TEMPO DE ENVELHECIMENTO APÓS O FINAL DA PRECIPITAÇÃO

Quando se faz uma precipitação, o tempo de envelhecimento do precipitado, após a completação da precipitação, pode influir nos característicos de filtrabilidade do precipitado, bem como pode favorecer oclusões de íons estranhos. No caso da precipitação do DUA aqui descrita, este parâmetro foi variado de 15 a 45 minutos, não se observando nenhuma influência, quer na filtrabilidade, quer em oclusões no precipitado. Por razões de ordem prática, escolheu-se então o menor tempo. Terminada a precipitação, a mistura DUA e água-mãe é agitada por 15 minutos e filtrada^{1/1}

IV.5. TEMPERATURA DE PRECIPITAÇÃO

Procurou-se estudar a temperatura de precipitação do DUA, pois é bem conhecido que este parâmetro pode influir nos característicos de filtrabilidade e poderia talvez alterar a relação SO_4/DUA . Fazendo uso de nossa experiência acumulada nesta técnica, escolheu-se uma temperatura ao redor de $60^\circ C$ para a precipitação do DUA. Foram feitas experiências variando a temperatura inicial de precipitação em 50 , 55 e $57^\circ C$ e mantendo a temperatura em $60^\circ C$ durante toda a operação de precipitação. As experiências mostraram que os DUA obtidos entre 55 e $70^\circ C$ decantam e filtram bem.

IV.6. CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO NA SOLUÇÃO DE SULFATO DE URANILO

Assumindo um compromisso entre a concentração máxima de urânio no sulfato de urânio (eluído das colunas de resinas) e uma concentração inferior não demasiadamente diluída, para não aumentar desnecessariamente os volumes das soluções circulando na unidade piloto, foram feitas precipitações usando-se sulfato de urânio com 25 , 48 , 53 e 71 g U/litro. Obedecendo ao requisito já imposto inicialmente, isto é, manter o pH da mistura relativamente alto durante toda a precipitação, a concentração de urânio na solução de sulfato de urânio se mostrou como um parâmetro de ordem secundária. Isto quer dizer que os resultados da descontaminação de sulfato na precipitação do diuranato é obtida quer em soluções diluídas quer em soluções mais concentradas de urânio no eluído.

Na prática observou-se que quando o pH da mistura no reator de precipitação abaixa, atingindo valores não permitidos ($pH < 6$), a coprecipitação de sulfato ocorre, sendo mais acentuada quanto maior a concentração de urânio na solução de sulfato de urânio. Uma vez coprecipitado SO_4 no DUA, uma imediata elevação do pH não mais corrige a inconveniência.

IV.7. TEMPO DE FILTRAÇÃO

O tempo de filtração do DUA obtido pode influir diretamente no rendimento do processo. Procurou-se obter um precipitado de diuranato de amônio com a menor relação SO_4/DUA possível na prática e que também apresentasse boa filtração. As experiências mostraram que quanto maior o pH da precipitação, mais difícil era a filtração do produto obtido. Assim, ficou bem claro que o tempo de filtração dependia também do pH de precipitação do diuranato, tendo sido escolhido um valor de pH que atendesse aos dois requisitos: baixa relação SO_4/DUA e menor tempo de filtração.

V. PROGRAMAÇÃO EXPERIMENTAL

Para estudar e otimizar os diferentes parâmetros operacionais, já descritos, na precipitação do diuranato de amônio a partir das soluções de sulfato de urânio a programação experimental foi executada, fazendo-se um total de 105 precipitações distribuídas nos 7 grupos experimentais. Após a realização das experiências programadas dentro dos 3 primeiros grupos, envolvendo, pela ordem, o efeito da diluição, o pH de precipitação e o tempo de precipitação, já foi possível concluir que os melhores resultados, quer quanto à obtenção de baixa relação SO_4/DUA ($0,2-0,8\%$), quer quanto à boa filtrabilidade do produto, foram conseguidos em pH acima de $6,0$. Confirmou-se que o pH de precipitação é o parâmetro de maior influência na relação SO_4/DUA e também na filtração. Para se ter uma idéia da importância do pH, uma série

de experiências feitas precipitando-se em pH 5,5 deram relações SO_4/DUA variando de 3 a 12%.

Terminada a programação experimental, foi possível fixar todos os parâmetros, cuja otimização está indicada na tabela seguinte.

CONDIÇÕES OTIMIZADAS DE PRECIPITAÇÃO DE DUA

Temperatura inicial de precipitação	55° C
Temperatura durante a precipitação	60° C
pH de precipitação	6,0
Tempo de envelhecimento	15 min.
Tempo de precipitação (batelada, 1 litro solução)	90 min.
Vazão da solução de sulfato de uranilo (precipit. cont.)	2,5 l/min.
Concentração de U no sulfato de uranilo	25 a 71 g/l
Relação SO_4/DUA no precipitado	0,23 a 0,60
Filtração	rápida

VI. PRECIPITAÇÃO DESCONTÍNUA DE DUA EM ESCALA PILOTO

Os resultados obtidos em escala laboratório foram transferidos para a planta piloto^{/1/}. Por motivos de segurança, na unidade piloto, o pH de precipitação foi mantido entre 7,2 e 7,5, para evitar qualquer risco de se ter, em determinado momento, valores de pH menores que 6, situação essa que já conduz a precipitados com maior teor de sulfato. Em escala piloto, com uma série grande de precipitações, foram obtidos DUA cuja relação SO_4/DUA foi mantida entre 0,20 e 0,80, sendo observadas as seguintes condições de precipitação:

- efeito de diluição: suficiente para sensibilizar a sonda do pHmetro dentro do reator de precipitação
- pH de precipitação 7,2 a 7,5
- Temperatura inicial de precipitação 55° C
- Temperatura durante a precipitação 60° C
- Tempo de envelhecimento 15 min.
- Concentração de U no sulfato de uranilo 50 - 55 g/l
- Tempo de precipitação (425 litros de sulfato de uranilo) 170min.

Na planta piloto a precipitação descontínua é feita num reator de capacidade para 500 litros, começando com um volume de 75 litros de solução de NH_4OH diluído no reator, pré-aquecida a 55° C, fazendo-se a admissão simultânea do sulfato de uranilo e de borbulhamento de NH_3 até a carga total do reator, conforme descrito em /1/.

A figura 1 mostra o esquema do reator para a precipitação reversa do diuranato de amônio. 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 porque, 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 do sulfato de urânio levemente ácida, 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.

VII. PRECIPITAÇÃO CONTÍNUA DE DUA EM ESCALA PILOTO

Usando a mesma técnica aqui descrita, o reator de precipitação de DUA foi modificado para operar em regime contínuo^{11/}, introduzindo-se simultaneamente a solução de sulfato de urânio e borbulhando-se o gás NH_3 , mantendo-se o pH da mistura acima de 6 durante toda a precipitação. O tempo de residência foi fixado em 15 minutos, a vazão do sulfato de urânio em 2,5 litros por minuto.

Como para a precipitação em batelada, o processo contínuo forneceu diuranatos com baixa relação SO_4/DUA e boa filtrabilidade.

VIII. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho fez-se referência, frequentemente, ao precipitado formado como sendo um diuranato de amônio, o que pode sugerir um produto de composição aproximada como $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$. Porém, é muito provável que o conteúdo de NH_3 no precipitado obtido pela técnica aqui descrita seja diferente das relações NH_3/U encontradas nos precipitados obtidos em $\text{pH} > 12$, onde aquela fórmula tem maior probabilidade de existência. É bem sabido que o diuranato de amônio é um produto de composição variável. Como obtido frequentemente, pelos métodos convencionais, precipitado a partir de soluções de nitrato de urânio com um excesso de NH_4OH , a fórmula proposta que mais se aproxima da composição do composto é $(\text{NH}_4)_2\text{U}_4\text{O}_{13}/5/$. Assim, considerando que o diuranato de amônio precipitado a partir de uma solução de sulfato de urânio-sulfato de amônio em pH relativamente baixo (pH 6 a 7,5), muito provavelmente a relação NH_3/U é diferente dos diuranatos convencionais. A caracterização dos produtos obtidos por precipitação reversa como descrito neste trabalho está em andamento nos laboratórios do DEQ.

Os diuranatos obtidos nas unidades pilotos do DEQ se destinam à produção de óxidos cerâmicos e à preparação de UF_4 .

Para a preparação de óxidos cerâmicos, estão sendo levados a efeito estudos sobre a redução direta de DUA ou então sua transformação em U_3O_8 seguida da redução com hidrogênio e preparação das pastilhas sinterizadas de UO_2 ^{16/}.

Há duas linhas principais para se chegar ao UO_2 :

- a) concentração de soluções de nitrato de urânio por evaporação até a cristalização do nitrato de urânio hexahidrato e sua desnitração a UC_3 , seguido da redução com hidrogênio (linha norte-americana).
- b) a partir de diuranato de amônio, por redução direta com hidrogênio ou por redução do UO_3 obtido pela dissociação térmica do diuranato em temperatura entre 300 e 450°C (linhas francesa e inglesa)^{17/}.

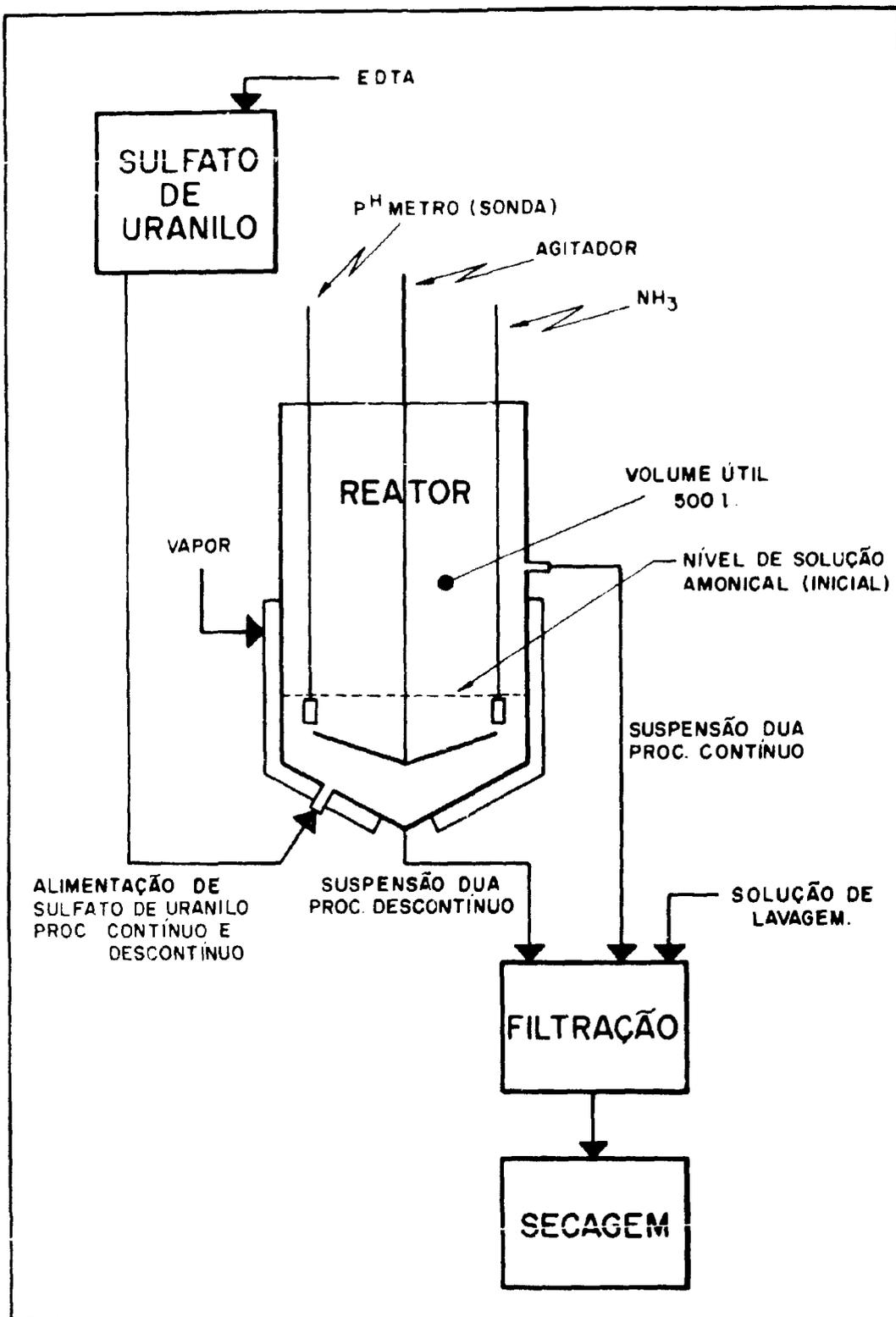


Figura 1. Representação Esquemática da Precipitação de DUA em Escala Piloto a Partir de Soluções de Sulfato de Urânio (Processos Descontínuo e Contínuo).

Nas duas linhas, o histórico da preparação do UO_2 tem um papel importante nas propriedades do pó final (tamanho de partícula, densidade, relação O/U), cada fase de sua fabricação podendo ter influência nas propriedades do óxido reduzido^{8,9,10/}.

Na produção de UO_2 a partir dos diuranatos, o histórico da preparação do óxido reduzido começa já com a precipitação do diuranato, e especialmente para o presente trabalho, começa já com a escolha do eluente para o urânio da coluna de resina catiônica. Neste trabalho, mostrou-se que o DUA foi obtido a partir de soluções de sulfato de urânio e por precipitação reversa, mantendo-se a mistura em pH acima de 6 durante toda a precipitação, condições não descritas na literatura. O material de partida para a produção de DUA usualmente descrito na literatura é o nitrato de urânio e a precipitação é feita de modo a adicionar o agente precipitante (NH_3 ou NH_4OH) sobre a solução de urânio. Lister e Gilles^{11,12/}, que estudaram intensivamente a formação do UO_3 a partir de DUA e a influência das propriedades do DUA na natureza do UO_3 obtido, como também o controle das propriedades do DUA por ajuste das condições de precipitação, encontraram, numa tentativa, que quando o precipitado é preparado adicionando-se a solução de nitrato de urânio sobre a solução de NH_4OH obtém-se um diuranato gelatinoso, com filtração e secagem difíceis, resultados estes considerados insatisfatórios. No presente trabalho, ao contrário, esse tipo de precipitação reversa teve êxito total, tanto quanto à diminuição do conteúdo de sulfato, como na obtenção de um produto de fácil filtração.

Tanto na precipitação descontínua, como na precipitação contínua, foram conseguidos DUA com relações SO_4/DUA variando entre 0,2 a 0,8%, com boas condições de filtrabilidade. Esta baixa % de sulfato no DUA não constitui impureza, mas pelo contrário, pode ser uma vantagem. Alguns autores recomendam mesmo a adição de sulfato antes das operações metalúrgicas de redução a UO_2 , para melhorar os característicos daquele óxido. A incorporação de sulfato no UO_3 pode ser feita pela adição de ácido sulfúrico, de ácido sulfâmico, de enxofre ou de sulfato de amônio, os reagentes sendo adicionados na solução de nitrato de urânio antes da desnitração a UO_3 ^{13,14/}. Efeitos apreciáveis nas condições de redução a UO_2 só são notados nos produtos que contêm acima de 150 partes por milhão em SO_4 .

Os DUA aqui descritos, obtidos em planta piloto, estão sendo estudados para sua avaliação na produção de óxidos cerâmicos^{6/}, sendo apresentados a seguir alguns resultados iniciais:

Alguns característicos do DUA obtido a partir de sulfato de urânio.

Superfície específica (BET)	18,7 m ² /g
Superfície específica do óxido obtido por calcinação	16,4 m ² /g
Superfície específica do óxido reduzido (UO_2)	4,8 m ² /g

Alguns característicos do UO_2 (pastilhas)

Prensagem com pressão de 1,3 t/cm ² e sinterização 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 sinterização a 1400°C durante 4 horas: densidade 10,05 g/cm ³ = 91,7% da densidade teórica.
Relação U/O = 2,04

Estudos comparativos dos pós de UO_2 obtidos a partir de diuranatos de amônio oriundos das soluções de sulfato de urânio e também de nitrato de urânio estão sendo conduzidos pela Divisão de Metalurgia Nuclear^{15/}.

Este mesmo tipo de diuranato de amônio produzido pela precipitação reversa está sendo estudado para a conversão a UO_3 , redução com hidrogênio proveniente do craqueamento de NH_3 e, finalmente, hidrofluoretação a UF_4 , no Departamento de Engenharia Química, que se prepara para a instalação de uma unidade piloto de produção do sal verde. Neste caso também a presença de pequeno conteúdo de sulfato poderá ser vantajosa. A literatura chama a atenção para o fato de a presença de sulfato no UO_3 poder influenciar a reatividade de hidrofluoretação do UO_2 ^{14,16,17}

Concluindo, a técnica de precipitação reversa de diuranato de amônio aqui descrita resolveu satisfatoriamente o problema da descontaminação de sulfato no DUA obtido a partir dos eluídos das colunas de resina catiônica na unidade piloto¹¹. Os DUA assim preparados possuem baixo teor de sulfato e são de filtração rápida, tudo indicando que este tipo de material poderá servir tanto à preparação de UO_2 de grau cerâmico como à produção de UF_4 .

REFERÊNCIAS

- /1/ Alcídio Abrão e J.M França Jr., "Usina Piloto de Purificação de Urânio por Troca Iônica em Funcionamento no IEA", Publicação IEA - 219, Agosto, 1970.
- /2/ J.M França Jr., "Usina Piloto de Purificação de Urânio por Colunas Pulsadas em Operação no IEA", Publicação IEA - 277, 1972.
- /3/ Fausto W. Lima e Alcídio Abrão, "Produção de Compostos de Urânio Atomicamente Puros no IEA", Publicação IEA-42, abril, 1961
- /4/ Tharcisio D. de Souza Santos, R.M.Bidwell, C. Trench de Freitas, Heliton M. Haydt e Paulo Sergio C P da Silva, "Estudo Experimental das Principais Variáveis para a Produção de Pastilhas de UO_2 para o Reator Sub-Crítico "RE - SUCO", Publicação IEA - 82, Dezembro, 1964.
- /5/ R.A. Ewing et al. "Investigation of Ammonium Uranates", USAEC Report BMI - 1115, Battele Memorial Institute, July, 1956.
- /6/ Isao Nchioka, Ricardo P A Bueno, J D.Trani Capocchi, "Nota Preliminar sobre a Caracterização de UO_3 para a Fabricação de Elementos Combustíveis" — Trabalho apresentado à XXIV Reunião da Associação Brasileira de Metais, S.Paulo, Julho de 1969.
- /7/ B.A.Lister and G.M Gillies, Process Chemistry, Progress in Nuclear Energy, Series II, Vol. I, New York: McGraw - Hill Book Co., In., 1956 (p 19 - 35).
- 8- H Doi and T Ito, J. Nucl. Mat., 11, 94 (1964).
- 9- E.H.P Cordfunke and A.A. Van der Giessen, "Reativity of Solids" 5th Int. Symp. Munich, 1964, Elsevier Publishing Co, Amsterdam, 1965, (p.456).
- 10- E.H.P Cordfunke and A.A. Van der Giessen, J. Nucl. Mat., 24, 141 (1967).

- /11/ B A. J. Lister and R.J. Richardson, "The Preparation of UO_3 by Thermal Decomposition of Uranyl Nitrate", Report AERE – C/R - 1874, Great Britain Atomic Energy Research Establishment, October, 1954.
- /12/ P.S. Gentile and T.J. Collopy, "Ammonia Precipitation and Filtration Studies from Uranyl Nitrate Solution", USAEC REPORT RLCO - 645, National Lead Company of Ohio, August 15, 1956.
- /13/ M.D.Snyder et al., "Effect of Trace Impurities on Orange Oxide Reduction", in Summary Technical Report for the Period Jan. 1, 1957, to March 31, 1957, USAEC Report NLCO - 670, National Lead Company of Ohio, 1957 (p.43 - 45).
- /14/ F J.Ludwig and J.A.Kennelley, "Hydrofluorination of UO_2 , I "in Process Development Quarterly Report, Part I, Laboratory Work, USAEC Report MCW - 1412, Mallinckrodt Chemical Works, April, 1958 (p.55 - 78).
- /15/ Isao Nichioka, "Importância da Caracterização de Pós de UO_2 para Sinterização", Publicação IEA - 259, Janeiro de 1972.
- /16/ F.W. Woodfield, Chemical Development Unit Progress Report for January 1954, USAEC Report HW - 30742, Hanford Atomic Products Operation, Jan. 31, 1954.
- /17/ F.W. Woodfield, Chemical Development Unit Progress Report for February 1954, USAEC Report HW - 31030, Hanford Atomic Products Operation, Feb. 26, 1954.

SUMMARY

This paper describes a technique for the production of nuclear grade ammonium diuranate (ADU) using uranyl sulfate solutions obtained as eluate from the ion exchange (strong cationic resin) purification of uranium, by precipitation with NH_3 gas.

The precipitation of ADU by direct introduction of NH_3 gas into acid uranyl sulfate solution has as consequence a high coprecipitation of sulfate ion, reaching ratios as high as 10 to 14% SO_4/ADU .

To overcome this serious inconvenience the reverse order of addition of reagents was studied, the ADU precipitation being done in such a way that the pH of the mixture was kept higher than 6 during the whole precipitation. This modification, in conjunction with the adjustment of other precipitation parameters, like temperature, precipitation time, aging time, concentration of uranium in uranyl sulfate and pH, allowed a successful precipitation of ADU with low sulfate content.

The technique was applied at pilot plant scale, using batch and continuous precipitation, in both cases the obtained ADU was low in sulfate.

RÉSUMÉ

Cette communication présente une technique pour préparer le diuranate d'ammonium (DUA) par précipitation avec le gaz NH_3 , à partir de solutions de sulfate d'uranyle provenant de la purification de l'uranium à l'aide de résine échangeuse d'ions (résine cationique forte).

La précipitation du DUA par introduction directe de NH_3 à la solution acide de sulfate d'uranyle origine la coprecipitation de l'ion sulfate dont les quantités peuvent arriver jusqu'à 10 - 14% SO_4/DUA .

Pour éviter ce grave problème on a étudié une inversion de l'ordre d'introduction des réactifs, de façon à maintenir le pH de la mélange au dessus de 6 pendant la précipitation.

Cette modification liée à d'autres paramètres telles que: le contrôle de la température de précipitation, le temps de réaction, le temps de vieillissement, la concentration de la solution d'uranium et le pH, ont permis une préparation de DUA avec de basses quantités de SO_4 .

Le procédé a été appliqué soit en échelle-pilote d'une manière discontinue soit dans un réacteur à précipitation continue. Ces deux procédés ont fourni des produits avec de basses teneurs en sulfate.