



(19)

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
Ministério da Indústria e do Comércio
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

PUBLICAÇÃO
PRIORITÁRIA

Int. Cl³ .:

Cl. BR.:

(51) C 01 G 43/01

PUBLICAÇÃO DE PEDIDO DE PRIVILÉGIO

Número do depósito:
(11)(21) PI 8202674

Data do depósito:
(22) 10/05/82

Data da publicação:
(43) 01/02/83 (RPI Nº 641)

Data da complementação da garantia de prioridade:

Prioridade unionista:

País:

Número:

Data:

Título:

(54) Processo químico visando o aproveitamento do urânio contido em licores fosfóricos minerais.

Depositante:

(71) Empresas Nucleares Brasileira S.A. - Nuclebrás. (BR/MG)

Procurador:

(74) Ayrton Sá Pinto de Paiva.

Desdobramento:

Inventor:

(72) João Duarte Neto e Alnicar Teixeira Santos.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção de um "PROCESSO QUÍMICO VISANDO O APROVEITAMENTO DO URÂNIO CONTIDO EM LICORES FOSFÓRICOS MINERAIS".

5 A presente invenção relaciona-se a um processo químico visando o aproveitamento dos valores de urânio contidos em licores fosfóricos minerais, que permite obter concentrados de óxido de urânio dentro dos limites de pureza especificados pelas empresas que comercializam este produto.

10 A presença do urânio nos depósitos de rochas fosfáticas é um fato bastante conhecido. A proporção de urânio varia de depósito para depósito, mas geralmente ocorre na faixa de 40 a 200 ppm de U_3O_8 , chegando em alguns casos extremos a valores da ordem de 2.000 ppm de U_3O_8 . De uma maneira geral, os teores são bastante inferiores àqueles utilizados nos complexos industriais de processamento convencional de urânio; entretanto, o enorme volume de rochas fosfáticas e a importância do urânio possibilitam o seu aproveitamento como sub-produto. Neste sentido, a recuperação do urânio contido em rochas fosfáticas e fertilizantes é alvo de intensivos estudos e desenvolveram-se diferentes processos objetivando a recuperação do urânio a partir do ácido fosfórico, superfosfato simples, superfosfato triplo e fosfato de amônio.

25 Os processos que já tiveram aplicação industrial utilizam a técnica de extração líquido-líquido, usando tres tipos diferentes de agentes de extração do urânio: o primeiro é uma solução orgânica constituída

de ácido di-2-etil-hexil fosfórico (D₂EHPA) e o óxido tri-
 octil-fosfina (TOPO) e de um diluente orgânico inerte, o
 segundo é uma solução orgânica constituída de ácido octil-
 pirofosfórico (OPPA) e de um diluente orgânico inerte, e o
 5 terceiro, é uma solução orgânica constituída do ácido oc-
 til-fenil fosfórico (OPAP) e de um diluente inerte.

O processo que utiliza os sol-
 ventes D₂EHPA e TOPO adota dois ciclos de extração e envol-
 ve as seguintes etapas:

10 a) - ajuste do potencial de oxida-
 ção de modo a assegurar que todo o urânio presente na li-
 xívia esteja na forma hexavalente.

15 b) - extração dos valores de urâ-
 nio contidos na lixívia, por meio de solução orgânica cons-
 tituída de D₂EHPA e TOPO diluídos em solução orgânica iner-
 te.

20 c) - reextração dos valores de
 urânio contidos no extrato orgânico através de uma solução
 de ácido fosfórico com concentração de P₂O₅ de 30 a 40% e
 potencial de oxidação reduzido.

d) - nova etapa de extração dos
 valores de urânio contidos no reextrato, utilizando os mes-
 mos agentes de extração (D₂EHPA e TOPO), em concentração
 menor do que a usada no primeiro ciclo.

25 e) - lavagem com água da fase
 orgânica rica em urânio, visando a eliminação do fósforo.

30 f) - reextração e precipitação
 do urânio sob a forma de tricarbonato de uranil e amônio
 (TUA), utilizando-se como reextratante uma solução de car-
 bonato de amônio.

g) - regeneração da fase orgâni-
 ca esgotada (após a reextração), através de contactação com
 uma solução ácida aquosa.

35 A presente invenção fornece um
 processo químico para obtenção e produção de concentrado

de urânio de pureza comercial a partir de lixívia mineral fosfóricas que apresentam aquele elemento, utilizando a técnica de extração líquido-líquido com misturas sinérgicas de D₂EHPA e TOPO, em apenas um único ciclo de extração, permitindo maior economia e simplicidade operacional, e envolvendo as seguintes etapas:

a) - ajuste do potencial de oxidação de tal maneira que a lixívia fosfórica apresente uma força eletromotriz final inferior a - 600 mV com relação a um eletrodo de Pt/Calomelano, a fim de assegurar que todo o urânio presente na lixívia esteja na forma hexavalente.

b) - extração, devidamente controlada, dos valores de urânio, por meio de solução orgânica constituída de D₂EHPA e TOPO diluídos em diluente orgânico inerte. A operação é efetuada em contra-corrente, podendo-se utilizar um sistema contínuo de misturadores - decantadores.

c) - lavagem da fase orgânica rica em urânio visando a remoção de impurezas tais como o ferro, por meio de uma solução de ácido fosfórico a 30% de P₂O₅, que apresenta maior eficiência e menores perdas de valores de urânio em comparação a outras soluções aquosas ácidas tais como a solução de ácido sulfúrico.

d) - lavagem com água da fase orgânica rica em urânio, visando a descontaminação de elementos indesejáveis tais como o fósforo.

e) - reextração e precipitação do urânio sob a forma de tricarbonato de uranil e amônio (TUA), utilizando-se como reextratante uma solução de carbonato de amônio.

f) - regeneração da fase orgânica esgotada (após a reextração), através de contactação com uma solução ácida aquosa.

Como exemplo de aplicação do processo serão descritos, a seguir, resultados obtidos quando da recuperação do urânio a partir de lixívia mineral fosfó

rica proveniente da abertura química convencional de rochas fosfáticas com amostra do minério de Itataia CE e de propriedade das Empresas Nucleares Brasileiras S/A. - NUCLEBRÁS.

5 A lixívia fosfórica foi inicialmente oxidada com uma solução de peróxido de hidrogênio, até que sua força eletromotriz (fem) atingisse valores compreendidos entre - 650 mV e - 750 mV medidos em relação a eletrodo de Pt/Calomelano.

10 A composição química da fase aquosa de trabalho é apresentada a seguir:

	P_2O_5	=	390 g/l	CaO	=	4 g/l
	Fe_2O_3	=	14 g/l	$SO_4^{=}$	=	17 g/l
	Al_2O_3	=	4 g/l	F^-	=	12 g/l
15.	MgO	=	3 g/l	U_3O_8	=	2,2 g/l

A fase orgânica para extração líquido-líquido do urânio era constituída de 0,5 M D_2EHPA - 0,125 M TOPO em querosene.

20 As condições operacionais para a extração foram as seguintes:

	Tempo de mistura	=	2 minutos
	Nº de estágios	=	8
	Relação de Vazões A/O	=	2,6
	Relação A/O no misturador	=	1,2
25	Temperatura	=	40°C

Ensaio contínuo, empregando a lixívia de composição química já relatada, forneceram uma fase orgânica contendo 5,7g de U_3O_8 /l.

30 A lavagem para remover impurezas, tais como o ferro, foi efetuada empregando-se ácido fosfórico a 29% P_2O_5 contendo baixa concentração de ferro.

As condições para a remoção de impurezas foram as seguintes:

- 5 -

5	Tempo de mistura	= 3 minutos
	Nº de estágios	= 3
	Relação de vazões O/A	= 8
	Relação O/A no misturador	= 2
	Temperatura	= 40°C

A fase orgânica agora apresentando concentração de ferro adequada, foi lavada com água desmineralizada para a remoção do fósforo, utilizando-se as seguintes condições:

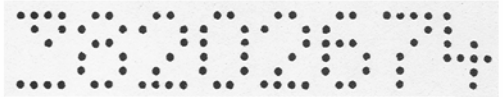
10	Tempo de mistura	= 3 minutos
	Nº de estágios	= 3
	Relação de vazões O/A	= 2
	Relação O/A no misturador	= 2
	Temperatura	= 40°C

15 A reextração e a precipitação do urânio sob a forma de tricarbonato de uranil e amônio foi realizada utilizando-se uma solução 3M de carbonato de amônio, nas seguintes condições:

20	Tempo de mistura	= 6 minutos
	Nº de estágios	= 2
	Relação de vazões O/A	= 5
	Relação O/A no 1º misturador	= 0,70
	Relação O/A no 2º misturador	= 2
25	Concentração de $(\text{NH}_4)_2 \text{CO}_3$ no 2º estágio	= 0,6M
	Temperatura	= 40°C

30 O precipitado obtido foi filtrado, secado a uma temperatura de 120°C e posteriormente calcinado a 500°C por 2 horas, obtendo-se um concentrado de óxido de urânio obedecendo às especificações comerciais.

A fase orgânica desuranizada, antes de voltar à extração, era regenerada com uma solução sulfúrica a 30% H_2SO_4 , nas seguintes condições:



- 6 -

Tempo de mistura	= 25 minutos
Nº de estágios	= 1
Relação de vazões O/A	= 8
Relação O/A no misturador	= 2
Temperatura	= 40°C

5

Um fluxograma resumido do processo, encontra-se consolidado na figura 1.

REIVINDICAÇÕES

1) Processo químico visando o aproveitamento do urânio contido em licores fosfóricos minerais, permitindo a produção de concentrado de urânio ajustado às especificações de pureza ditadas pela comercialização deste produto, caracterizado pelo fato de ser realizado em apenas 1 (um) ciclo, e por efetuar uma lavagem da fase orgânica rica em urânio, visando a remoção de impurezas tais como o ferro, por solução de ácido fosfórico, e compreendendo as seguintes etapas:

a) - ajuste do potencial de oxidação da lixívia fosfórica, a fim de assegurar que todo o urânio presente na lixívia esteja em forma oxidada.

b) - extração, devidamente controlada, dos valores de urânio, por meio de solução orgânica constituída de ácido di-2-etil-hexil fosfórico (D_2EHPA) e óxido tri-octil-fosfina (TOPO) e de um diluente orgânico inerte. A operação é efetuada em contra-corrente, podendo-se utilizar um sistema contínuo de misturadores - decantadores.

c) - lavagem da fase orgânica rica em urânio, visando a remoção de impurezas tais como o ferro por solução de ácido fosfórico com concentração compreendida na faixa de 20 a 40% de P_2O_5 .

d) - lavagem com água da fase orgânica rica em urânio, visando a descontaminação de elementos indesejáveis tais como o fósforo.

e) - reextração e precipitação do urânio sob a forma de tricarbonato de uranil e amônio

(TUA), utilizando-se como reextratante uma solução de carbonato de amônio.

5 f) - regeneração da fase orgânica esgotada (após a reextração), através de contactação com uma solução aquosa ácida.

10 2) Processo químico visando o aproveitamento do urânio contido em licores fosfóricos minerais, como o reivindicado na reivindicação 1, caracterizado pela substituição da solução de ácido fosfórico para remoção de impurezas tais como o ferro, por solução aquosa ácida contendo elevada concentração de urânio e baixa concentração de impurezas.

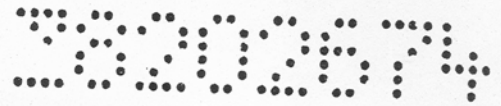
15 3) Processo químico visando o aproveitamento do urânio contido em licores fosfóricos minerais, como o reivindicado na reivindicação 1; caracterizado pela substituição da lavagem com solução ácida aquosa para remoção de impurezas tais como o ferro por uma etapa de precipitação dessas impurezas em pH controlado, após lavagem da fase rica em urânio com água para remoção do fósforo.

20

25 4) Processo químico visando o aproveitamento do urânio contido em licores fosfóricos minerais, como o reivindicado na reivindicação 1, caracterizado pela obtenção de um reextrato líquido, procedendo-se à precipitação do composto de urânio separadamente da fase de reextração, através do controle do pH e da temperatura, podendo-se usar, por exemplo, como agentes de precipitação o peróxido de hidrogênio e a amônia.

30 5) Processo químico visando o aproveitamento do urânio contido em licores fosfóricos minerais, como o reivindicado nas reivindicações 1, 2, 3 ou 4 caracterizado por serem conduzidas em contra-corrente as etapas de extração, lavagens da fase orgânica e de reextração, em 1 (um) ou mais estágios, em temperatura variando entre 25°C e 50°C.

35



- 1 -

FLUXOGRAMA DE PROCESSO QUÍMICO PARA APROVEITAMENTO DE URÂNIO

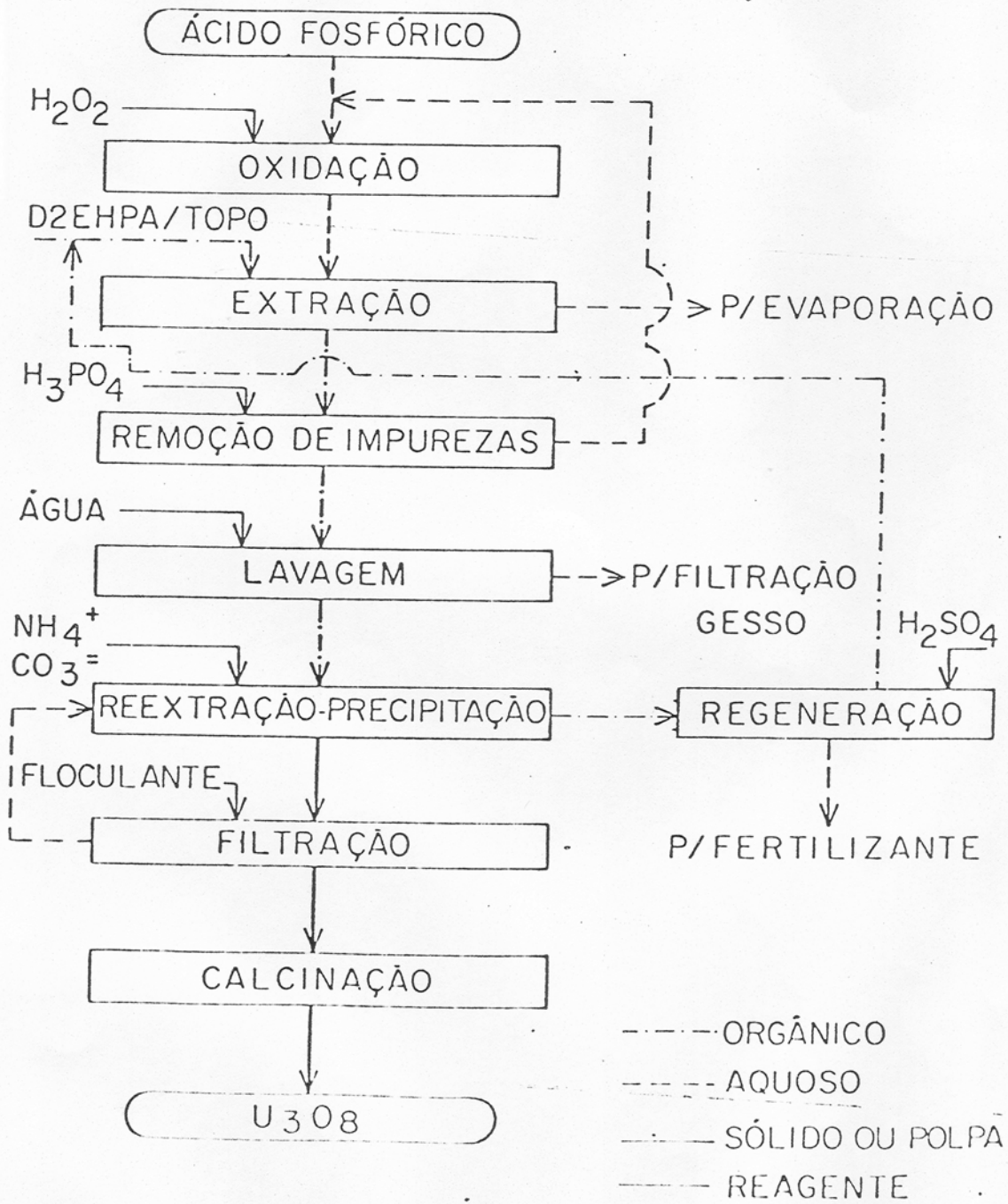
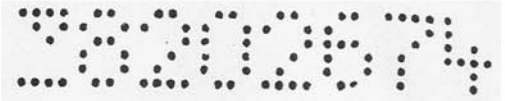


FIGURA 1



- 1 -

RESUMO

Patente de Invenção "PROCESSO QUÍMICO VISANDO O APROVEITAMENTO DO URÂNIO CONTIDO EM LICORES FOSFÓRICOS MINERAIS", compreendendo em um único ciclo as etapas de: ajuste da força eletromotriz dos licores a valores adequados à extração do urânio, extração com solvente orgânico contendo ácido di-2-etil hexil-fosfórico (D_2EHPA) e Óxido tri-octil fosfina ($TOPO$), lavagens para remoção de impurezas tais como o ferro e descontaminação de elementos indesejáveis como o fósforo, reextração e precipitação com solução de carbonato de amônio conduzindo à formação de concentrado de urânio que após calcinação fornece o produto final de óxido de urânio com um grau de pureza ajustado às especificações comerciais.