

IMPLANTAÇÃO DE PROJETO DE DESCONTAMINAÇÃO DE URÂNIO DE ÁGUAS ÁCIDAS DA MINA DA INB EM CALDAS-MG COM RESINAS DE TROCA IÔNICA.

CUNHA, O.A.A¹; RIBEIRO, A.M.²; SCASSIOTI, W. F²; RODRIGUES, F. W²; KATZ, J³

¹Dow Brasil. ocunha@dow.com; ²Industrias Nucleares Brasileiras-INB. mauricio@inb.gov.br; scassiotti@inb.gov.br; fabiorodrigues@inb.gov.br; ³Efil Equipamentos Ltda.efil@uol.com.br

RESUMO

O processo de extração seletiva de elementos químicos utilizando-se resinas de troca iônica é amplamente conhecido e utilizado em tratamento de efluentes visando a recuperação e descontaminação destes elementos presentes em baixa concentração. Essa técnica foi a estudada e selecionada inicialmente em testes de laboratório visando a descontaminação de urânio presente na drenagem ácida da pilha de estéril do Bota-fora 04 da mina da Industrias Nucleares do Brasil S.A-INB em Caldas-MG, contendo uma concentração entre 6 e 12 mg/L de urânio solúvel. Inicialmente foram realizados vários testes de bancada para seleção de resina, considerando a eficiência de retenção e seletividade para urânio. A resina selecionada foi uma aniônica forte à base copolímero de estireno e divinilbenzeno, de linha comercial fornecida pelo fabricante Rohm and Haas. Após comprovação da eficiência da resina através dos resultados obtidos em escala piloto, decidiu-se pela implantação de um projeto em escala industrial visando a descontaminação desta água ácida a uma vazão média de 150 m³/h, com um sistema industrial contendo três colunas de resinas para uma operação contínua na forma de leito-compacto, com fluxo invertido. O presente trabalho aborda todos os aspectos da definição e escolha da resina em escala laboratório, ciclo de operação, volume recuperado por ciclo de saturação, reações de remoção seletiva do urânio na presença de outros ânions, sistema de regeneração para eluição do urânio, na forma de regeneração em contra-corrente, assim como as etapas posteriores de implantação do projeto em escala industrial que ora encontra-se instalado.

PALAVRAS-CHAVE: resina de troca iônica, seletividade, leito-compacto, saturação, eluição, regeneração contra-corrente.

1. INTRODUÇÃO

A mina de urânio denominada Osamu Utsumi está localizada no município de Caldas (Minas Gerais), que pertence à Industrias Nucleares do Brasil S.A – INB, foi a primeira unidade industrial brasileira de atividades de mineração de urânio. O projeto destinava-se a produzir 500 toneladas/ano de U₃O₈ e 275 toneladas/ano de molibdato de cálcio. A operação do complexo começou em 1982, e operou por 15 anos até o ano de 1997 quando cessou as operações. O processo de mineração utilizado foi a céu aberto e a lixiviação com ácido sulfúrico, que deu origem a duas fontes principais de contaminantes: as pilhas de estéril e a cava da mina que está inundada com água contendo um teor variável de 6 a 12 mg/L de urânio além de outros elementos tais como, manganês, etc.

Atualmente a unidade segue em atividade com o processo de remediação para o tratamento de efluentes líquidos com objetivo de cumprir com a exigências legais do órgão fiscalizador CNEN-Comissão Nacional de Energia Nuclear.

O processo de remediação atual consiste na coleta e bombeamento da água da Bacia Nestor Figueiredo conhecida como BNF, ilustrada na Figura 1, para a bacia principal denominada de cava da mina ilustrada na Figura 2, numa vazão de 80 a 150 m³/h somando-se ao volume ali existente, para posterior tratamento na unidade AA440 com cal hidratada elevando-se o pH de 3,5 a 10, originando um precipitado denominado DUCA-Diuranato de Cálcio no decantor espessador DC4401, precipitado este que contem urânio entre outros metais, que é retornado para a cava da mina através de bombas e o sobrenadante liberado para o meio ambiente. Estima-se que anualmente são depositados na cava da mina cerca de 20 toneladas de U₃O₈ na forma de DUCA-Diuranato de Cálcio, resultantes do tratamento das águas ácidas com cal hidratada.



Figura 1. Foto Bacia Nestor Figueiredo-BNF



Figura 2. Foto Bacia Cava da Mina

Esta operação de retorno do precipitado para a cava da mina, poderá causar em algum momento, interferência na qualidade da água ainda a ser tratada. As causas prováveis destas interferências seria a elevação do pH, aumento significativo de sólidos em suspensão e o surgimento de matéria orgânica, prejudicando a eficiência do tratamento atual com cal, e ainda este precipitado retornando a cava da mina, e em contato com a água ácida poderá se redissolver, fazendo com que seja tratado novamente, além do efeito de assoreando do local sem com isto resolver o problema em definitivo. Assim a importância do assunto justificou a implantação de uma unidade de descontaminação de urânio das águas ácidas com a redução do impacto ambiental e recuperação econômica deste elemento.

Diversos estudos com o objetivo de recuperar o urânio foram desenvolvidos neste período até que no ano de 2007, quando definitivamente a companhia decidiu que o processo de recuperação de urânio por resinas de troca iônica poderia ser o mais adequado e com isto decidiu testar em escala de laboratório as possíveis resinas que pudessem recuperar seletivamente o urânio na forma de U₃O₈ existente.

O desenvolvimento a nível laboratório foi concluído e reportado através da relatório, denominando Nota Técnica 07/07 de Novembro de 2007, intitulado de “Recuperação de Urânio de Drenagem Ácida do Bota-Fora 4, da Bacia Nestor Figueiredo - BNF com resina de troca iônica, AMBERLITE™ IRA910U Cl, resina aniônica base forte, tipo II à base de copolímero de estireno-divinilbenzeno, grupos funcionais amino quaternária di-metil-etanol amina para operação em teste micro-piloto contínuo que desenvolvido no Laboratório Desenvolvimento de Processos CDPRO.M-UTM - Unidade de Tratamento

de Minérios de Caldas-MG, onde se obteve uma capacidade de troca iônica da resina de 28,0 g/L de U_3O_8 . A eluição do urânio da resina foi feita através da passagem de uma solução de NaCl 1,5 mol/L em meio ácido sulfúrico H_2SO_4 0,05 mol/L maiores detalhes da operação de carregamento e eluição está descrita no item 3 Sistema de Troca Iônica. Com base nos resultados obtidos nos testes e verificado a viabilidade técnica do processo, definiu-se a troca iônica como a rota tecnológica para a descontaminação e recuperação do urânio das águas ácidas da BNF com isto a companhia decidiu seguir adiante como o processo de preparo de uma concorrência pública ampla, onde empresas de projetos e engenharia pudessem ofertar um sistema completo de equipamentos e resinas de troca iônica para a devida recuperação do urânio, o que ocorreu no ano de 2009, através do EDITAL DE LICITAÇÃO, CONCORRÊNCIA GESUP.F N.º 1.003 /2009. Objeto da licitação para a instalação do sistema de troca iônica, completo para operação contínua, tendo sido escolhido a empresa Efil Equipamentos e Processos Ltda, que forneceu um sistema completo contendo 3 colunas contendo um volume 5.000 Litros de resina por coluna, assim como o sistema de regeneração/eluição, que se encontra instalado e em processo de comissionamento, já tendo operado por um período de seis meses de Outubro de 2013 a Abril de 2014.

Durante o período de definição do processo e implantação do projeto a resina testada AMBERLITE™ IRA910U CI, foi descontinuada pela empresa Rohm and Haas, e como substituta daquela resina, foi apresentada pela Efil a resina AMBERSEP™ 920U CI, igualmente aniônica base forte, tipo I, à base de copolímero de estireno e divinilbenzeno, de grupos funcionais amino quaternária tri-metil-amina, mais estável quimicamente em relação à resina tipo II, e de granulometria mais uniformizada o que se tornou mais adequada para o projeto industrial na operação de colunas em leito-compacto de fluxo ascendente.

Com base na nova resina a ser utilizada, foi novamente desenvolvido em escala micro-piloto de laboratório novos testes para reconfirmação da eficiência da resina que esta reportada no Relatório 020/2009 de Setembro de 2009, denominado de Teste Micro Piloto Contínuo de Extração de Urânio da Água da Bacia BNF com resina Aniônica AMBERSEP™ 920U CI.

2) IDENTIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA

A amostra de água utilizada nos testes iniciais foi coletada dia 28 de agosto de 2007 (ponto 075) através de uma derivação do sistema de bombeamento da bacia BNF para a cava da mina, recolhida em tanque plástico com capacidade de 2 m³ e transferido para a sala de processo do laboratório. A amostra de água apresentava-se límpida, cristalina sem turbidez ou sólidos em suspensão, cujos resultados estão na Tabela 1.

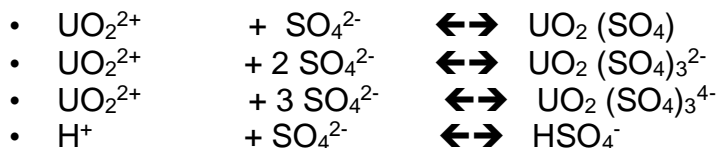
Tabela 1 – Caracterização da Amostra de Água Utilizada no Teste

pH	U_3O_8	Mn	SO_4	Al	Fe	F ⁻	Ba	P	Mg	Ca	Si
Pot.	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	Mg/L
3,65	12,0	114,6	1.403	264,1	0,74	148,4	4,41	< 0,22	9,81	91,6	15,3

ThO ₂	Na	K	Sólidos Totais	Cl ⁻	Dureza CaCO ₃	Turbidez	S.S.	Potencial Redox	Condutividade
mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	NTU	mg/L	mV	µS/cm
0,30	2,0	10,8	3.026	< 0,2	495	0,50	< 1,0	553	1.772

3. PROCESSO DE TROCA IÔNICA

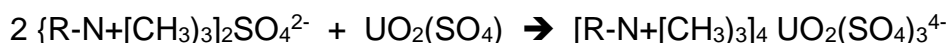
O processo de extração utilizando resina de troca iônica é um sistema largamente utilizado no tratamento de efluentes visando a descontaminação de metais presentes em baixa concentração. O urânio pode ser recuperado de licores de lixiviação na forma de complexos aniônicos, os dois complexos mais frequentes são: o sulfato (a partir de licores de lixiviação de ácido) e o carbonato (de licores de lixiviação alcalinas). No projeto INB foi considerado a lixiviação ácida cujos complexos de urânio são descritos abaixo



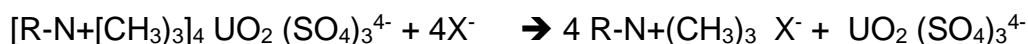
Resinas aniônicas fortemente básicas são amplamente conhecidas e podem ser especialmente utilizadas para remover complexos aniônicos em presença de altas concentrações de outros aniões em meio ácido, quer seja na forma de operação em colunas de leito fixo, ou sistemas contínuos que podem ser utilizadas para ambas etapas de carga e de eluição. As características da resina para os vários sistemas podem variar, por exemplo, no tamanho de partícula, dependendo das condições operacionais específicas empregadas. A capacidade operacional dependerá de alguns fatores dentre eles da composição da solução de alimentação.

A seguir demonstramos o processo de extração e eluição de U_3O_8 das resinas através das equações:

Extração:



Eluição



onde: $\text{X}^- = \text{HSO}_4^- (\text{H}_2\text{SO}_4)$

Essa técnica foi a selecionada para os testes em laboratório de descontaminação de urânio da drenagem ácida da BNF contendo 12 mg/L de urânio solúvel). Em pesquisa realizada pelo Químico Marcos Roberto do Nascimento da CNEN-DILAB em Poços de Caldas, na sua dissertação de tese de mestrado "Remoção e Recuperação de Urânio de Águas Ácidas de Mina por Resina de Troca-Iônica", ficou comprovado a eficiência e seletividade no uso de resinas, como procedimento tecnologicamente adequado para descontaminação de urânio das águas de drenagem ácida da UTM Unidade de Tratamento de Minérios de Caldas.

Os processos clássicos (por solvente) de extração/adsorção de baixas concentrações de urânio em efluentes, não são tecnologicamente adequados para recuperar o metal da mina de Caldas, pois geralmente têm elevado custo associado. Neste contexto, os resultados das pesquisas utilizando resina de troca-iônica, são aqui apresentados como solução possível e tecnologicamente adequada para recuperação do urânio, com baixo custo. Esta tecnologia também se aplica para recuperar urânio nos efluentes da mina e demais bacias da UTM. A INB vêm tratando o referido efluente por procedimentos convencionais envolvendo precipitação por adição de cal hidratada. O precipitado gerado contudo, continua sendo um passivo preocupante, por ser um rejeito radioativo sólido que exige gerenciamento específico. Por outro lado o volume de estocagem em contínua expansão, e sem solução de curto prazo, demandando controle e atenção adicional.

Este documento tem o objetivo apresentar os resultados obtidos da operação em laboratório de uma unidade micro-piloto, contínuo, com 4 colunas em série carregadas com resina trocadora de íons AMBERLITE™ IRA910U CI da Rohm and Haas Química Ltda, visando testar a eficiência de descontaminação de urânio, quantificar a massa e a qualidade do DUS-Diuranato de Sódio produzido, consumo de reagentes e as dificuldades encontradas durante a operação.

Os dados obtidos serviram de base para implantação da unidade industrial de troca iônica com capacidade de 150m³/h de água ácida. A descontaminação de urânio das águas de drenagem ácida da UTM é uma medida ambientalmente correta. A perspectiva de recuperação de urânio como DUS-Diuranato de Sódio pelo processo de troca iônica será de aproximadamente 15,0 toneladas por ano. Recuperação esta que poderá ser incorporada à produção atual existente na Unidade de Produção de Urânio-URA em Caetité BA, subsidiando o custo de manutenção na UTM no tratamento convencional com cal hidratada.

4. SISTEMA DE TROCA IÔNICA PROJETADO E INSTALADO

O sistema de troca iônica fornecido e instalado pela empresa EFIL Equipamentos e Processos Ltda consiste de 3 colunas iguais contendo um volume de 5.000 Litros de resina por coluna, sistema e leito-compacto, com fluxo de operação ascendente e regeneração/eluição com fluxo descendente. Este tipo sistema com operação num determinado sentido e a regeneração no sentido contrário, denominamos de Contra-Corrente que é mais eficiente, quando comparado ao sistema convencional de operação e regeneração no mesmo sentido descendente, também denominado de operação e regeneração Co-Corrente.

A taxa de percolação durante a operação será de 16 a 30 VL/h (volume leito por hora), uma vez que o sistema poderá operar em um intervalo de 80 a 150 m³/h, com isto o tempo de residência ou contato com a resina será de 2,0 a 3,75 minutos, ou seja quando a vazão de operação for de 80 m³/h o tempo de residência será de 3,75 minutos e quando a vazão de operação atingir 150 m³/h o tempo de residência será de 2,0 minutos, o que demonstra a ótima velocidade de troca iônica pela resina. O sistema foi projetado para operar com 2 colunas simultaneamente, sendo a primeira coluna de carregamento e a segunda coluna de polimento cujo objetivo é remover a fuga da primeira coluna, e a terceira coluna ficará em “stand-by” ou em eluição. Este tipo de sistema denominamos de carrossel, conforme ilustração da Figura 3, o que garante uma operação contínua com uso de duas colunas em série. A saturação da resina da coluna de carregamento, poderá ser considerado, quando o teor de urânio na saída da primeira coluna for igual a 90% do teor de urânio na entrada nessa mesma coluna.



Figura 3. Detalhes Esquema Operacional do Sistema

A eluição do urânio retido se dará com uma solução de salmoura ácida na concentração de NaCl-10% com adição de ácido sulfúrico e uma taxa de percolação de 2,0 VL/h, com um tempo médio de contato solução resina de 60 minutos. Após a aplicação da solução

extratante, será realizado uma lavagem lenta para deslocamento da solução extratante, com a mesma vazão e o mesmo tempo de aplicação da solução 2VL/h e posteriormente uma lavagem rápida com uma taxa de 10 VL/h por mais 60 minutos. Os volumes das soluções eluídas da aplicação da solução e da primeira lavagem lenta serão enviadas para tanque adotado de agitação mecânica, onde ocorrerá a precipitação do DUS-Diuranato de Sódio com adição de solução de soda cáustica (NaOH). A reação de precipitação do DUS é conduzida à temperatura ambiente e pH na faixa de 7,5 a 8,5 com tempo de residência de uma hora e com uma relação de 0,45 Kg de NaOH por Kg U_3O_8 . Após a precipitação, a solução é bombeada para a etapa de desaguamento, a ser realizado no decantador-espessador ilustrado na Figura 5, com o auxílio de um agente floculante, numa relação de 0,5 g de floculante por Kg U_3O_8 . A polpa de DUS espessada a 17% de sólidos será transferida para tambores metálicos revestidos com sacos plásticos, com capacidade de 200 quilos que serão transportados e armazenados para área controlada e coberta na plataforma da usina UTM de Caldas-MG, para posterior destino.

O sistema completo instalado colunas de resinas e decantador-espessador estão ilustrados nas Figuras 4 e 5 abaixo.



Figura 4. Sistema Troca Ionica



Figura 5. Decantador-Espessador

5. DADOS OPERACIONAIS OBTIDOS TESTE INDUSTRIAL

Durante o período de teste foram obtidos 5 ciclos completos de carregamento das colunas, considerando que um ciclo de carregamento compreende as operações de carregamento e regeneração-eluição das colunas. A partir destes resultados é possível estimar qual será o comportamento futuro das colunas durante seus ciclos de carregamento e, com base nos parâmetros obtidos, estimar qual o volume necessário para que o ponto de “*breakthrough*” saturação seja atingido.

Os dados utilizados para o modelo baseiam-se em volume percolado em m³ ao invés de tempo, pois durante o carregamento pode haver paradas não programadas devido à intermitência do sistema abastecimento do efluente (condição em que não há efluente a ser tratado) ou paradas para manutenções.

Resumo dos resultados operacionais no período de 08 Outubro de 2013 a 08 Abril de 2014, estão demonstrado nas Tabela 2 e 3 abaixo, sendo 1.592 horas e um volume

percolado de 168.404 m³, distribuídos pelas 3 colunas, que estiveram na posição de carregamento e polimento.

Tabela 21 – Resumo operacional do carregamento no período entre 08/10/2013 e 06/01/2014

Média	Horas (h)	Volume (m ³)	Vazão (m ³ /h)	Horas trabalhadas (h)			Volume tratado (m ³)		
				CL4701	CL4702	CL4703	CL4701	CL4702	CL4703
Dia	17,2	1.240	72,1	16,4	16,7	15,9	1.012	1.085	383
Total	688	49.588	72,1	476	551	349	40.483	43.388	15.305

Tabela 3 – Resumo operacional do carregamento no período entre 08/01/2014 e 08/04/2014

Média	Horas (h)	Volume (m ³)	Vazão (m ³ /h)	Horas trabalhadas (h)			Volume tratado (m ³)		
				CL4701	CL4702	CL4703	CL4701	CL4702	CL4703
Dia	12,1	1.584	130,1	11,6	12,4	12,2	1.173	890	1.105
Total	904	118.816	130,1	663	510	635	87.984	66.742	82.906

Deste volume total processado resultou em em diversas regenerações-eluições que resultaram numa recuperação de U₃O₈ de 893,7 Kg ou o equivalente a 757,9 Kg de U, conforme demonstrado na Tabela 4.

Tabela 4 – Quantidade de DUS, U₃O₈ e U produzida no período teste operação industrial

LOTE	Nº Tambores	Massa polpa de DUS (kg)	Teor U ₃ O ₈ (%)	Teor de Sólidos (%)	Massa DUS (kg)	Massa U ₃ O ₈ (kg)	Massa U (kg)
1º Lote	5	970	54,31	16,00	155,2	84,3	71,5
2º Lote	34	7870	60,81	16,83	1326,7	809,4	686,4
Total	39	8.840	59,97	16,73	1481,9	893,7	757,9

6. CONCLUSÕES

O sistema de troca iônica instalado na UTM de Caldas-MG demonstrou sua capacidade de operação e eficiência química na remoção de urânio para descontaminação das águas da BNF e cava da mina de acordo com os parâmetros de projeto, operando com eficiência de retenção de urânio de 89,8%, eficiência de recuperação de urânio 92,7% e, com eficiência global de 83,2 %.

As dificuldades operacionais não permitiram o funcionamento contínuo do processo nos primeiros dois meses iniciais do teste industrial

Medidas corretivas e preventivas foram tomadas para uma operação contínua da unidade, que possibilitaram fazer avaliação química e radiológica para subsidiar o licenciamento definitivo dessa unidade.

7. AGRADECIMENTOS

Nossos agradecimentos a equipe técnica da INB envolvida na operação e elaboração do relatório operacional.

8. REFERÊNCIAS

Scassioti Filho,W. Recuperação de urânio de drenagem ácida do bota-fora 4, bacia BNF com resina de troca iônica AMBERLITE™ IRA910U Cl, operação micro-piloto contínuo. Relatório Nota Técnica 07/07 – Novembro 2007

Fernandes, H.M; Gomiero, L.A; Peres. V; Franklin M.R; Simões Filho. F.F.L; Critical analysis of the waste management performance of two uranium production units in Brazil –part II: Caetite-BA production center. Journal of Environmental Management 2008 (914-925).

Scassioti Filho, W; Dos Reis,F.A. Teste micro piloto contínuo de extração de urânio da água da bacia BNF com resina aniônica AMBERSEP™ 920U Cl. Relatório 020/2009, Laboratório de Desenvolvimento de Processos, 17 Setembro 2009

Zaganiaris,E.J. Ion Exchange Resins in Uranium Hydrometallurgy. Books on Demand GmbH, Norderstedt, Germany, First Edition – May 2009.

Ribeiro,M.A; Scassioti,W.F; Mayefhoff,A; Bresser,L. Memorial Descritivo da Unidade de Descontaminação de Urânio nas Águas Ácidas da Bacia BNF – MD-UTM-01/09 de 05 de Outubro 2009.

Ladeira,A.C.Q; Filho,C.A.C; Abreu,C.B; Lopez,D. L; Branco,O.E.A; Rodrigues,P.C.H; Fleming,P. M; “et all”. Characterization of the environmental liabilities from one mineral area degraded due to uranium mining activities. INCT-ACQUA – Annual Report 2010.

Amalfi,J; Ferrari,G.M; Assunção,M; Rocha,R.B; Relatório de Operação da Unidade de Troca Ionica 2013/2014 – RT-UTM-TI-01, 10 Setembro 2014.