

RECUPERAÇÃO DE URÂNIO EM ESCÓRIAS GERADAS NA PRODUÇÃO DE URÂNIO METÁLICO POR MAGNESIOTERMIA

F. Fornarolo ¹, E. F. Urano de Carvalho ¹, M. Durazzo ¹, H. G. Riella ²

¹ Centro do Combustível Nuclear, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-ipen/cnen-SP
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 CEP 05508-900, São Paulo/SP – jbsneto@ipen.br

² Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil

RESUMO

O Centro do Combustível Nuclear do IPEN-CNEN/SP finalizou um programa de desenvolvimento da tecnologia de fabricação do combustível nuclear a base da dispersão U_3Si_2 -Al, para uso em seu reator de pesquisas IEA-R1. A produção do combustível à base de siliceto de urânio (U_3Si_2) origina-se no processamento químico do hexafluoreto de urânio (UF_6), obtendo-se o UF_4 , que é, então, reduzido a urânio metálico por magnesioterma. A redução do UF_4 por magnésio gera uma escória de MgF_2 contendo concentrações consideráveis de urânio, podendo chegar a 20 % em peso. O urânio contido nessa escória deve ser recuperado e o presente trabalho apresenta os resultados obtidos neste sentido. A recuperação do urânio é realizada por meio de lixívia da escória calcinada. A calcinação transforma o urânio metálico em U_3O_8 , promovendo a pulverização dos pedaços de urânio metálico e facilitando a lixiviação. Foram consideradas como variáveis do processo a concentração molar nítrica, o excesso de ácido por grama de urânio com relação à estequiometria e a temperatura de lixiviação. O rendimento obtido no processo de recuperação de urânio desenvolvido neste trabalho foi de 96%.

Descritores: recuperação de urânio; urânio metálico; U_3Si_2 ; combustível nuclear.

INTRODUÇÃO

No Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, são produzidos, processados e distribuídos radioisótopos, radiofármacos, substâncias marcadas e outros insumos usados em medicina nuclear

ABSTRACT

The Nuclear Fuel Center of IPEN-CNEN/SP has recently concluded a program for developing the fabrication technology of the nuclear fuel based on the U_3Si_2 -Al dispersion, which is being used in the IEA-R1 research reactor. The uranium silicide (U_3Si_2) fuel production starts with the uranium hexafluoride (UF_6) processing and uranium tetrafluoride (UF_4) precipitation. Then, the UF_4 is converted to metallic uranium by magnesiothermic reduction. The UF_4 reduction by magnesium generates MgF_2 slag containing considerable concentrations of uranium, which could reach 20 wt%. The uranium contained in that slag should be recovered and this work presents the results obtained in recovering the uranium from that slag. The uranium recovery is accomplished by acidic leaching of the calcined slag. The calcination transforms the metallic uranium in U_3O_8 , promoting the pulverization of the pieces of metallic uranium and facilitating the leaching operation. As process variables, have been considered the nitric molar concentration, the acid excess regarding the stoichiometry and the leaching temperature. As result, the uranium recovery reached a 96% yield.

Key-words: uranium recovery; metallic uranium, U_3Si_2 , nuclear fuel.

que atendem aproximadamente um milhão de pacientes por ano. Considerando-se a importância social e estratégica da produção de radiofármacos no país e o contínuo crescimento de dispêndios na importação dos radioisótopos necessários para atender a

essa produção, a Comissão Nacional de Energia Nuclear, decidiu investir de maneira incisiva nessa área, principalmente no IPEN-CNEN/SP. Como consequência, em 1995 um importante aporte de recursos financeiros permitiram iniciar reformas substanciais nos laboratórios e na instalação de produção de radiofármacos, assim como no reator de pesquisas produtor de radioisótopos IEA-R1.

A obtenção do radioisótopo molibdênio-99, usado para a produção dos geradores de tecnécio-99m, utiliza a irradiação de alvos em reatores nucleares e posterior separação do molibdênio-99 por processos químicos complexos. Decidiu-se, então, aumentar a potência do reator IEA-R1 de 2 para 5 MW e alterar o seu ritmo de operação para 100 horas contínuas por semana, criando condições para a obtenção do radiofármaco tecnécio-99m, com importante impacto social.

Durante muitos anos, o IPEN-CNEN/SP trabalhou no desenvolvimento do processo de fabricação de elementos combustíveis tipo dispersão, usados internacionalmente em reatores de pesquisas, visando a nacionalização da sua produção para utilização no seu reator IEA-R1. Desde sua inauguração e durante quase três décadas, ao longo de uma época de incertezas quanto ao mercado de materiais nucleares, o reator IEA-R1 dependeu totalmente da importação dos elementos combustíveis necessários para sua operação. Este contexto determinou a necessidade de desenvolvimento e implantação da tecnologia de fabricação desse tipo de combustível no Centro do Combustível Nuclear, que nacionalizou essa tecnologia, inicialmente baseada na dispersão U_3O_8 -Al.

Com o aumento da potência do reator IEA-R1 e a ampliação de seu regime operacional, tornou-se necessário o aumento da concentração de urânio no elemento combustível, o que foi obtido substituindo-se o U_3O_8 pelo U_3Si_2 na dispersão. Assim, a densidade de urânio passou de cerca de 2 para 3 gU/cm³. A tecnologia de fabricação do novo combustível a base de U_3Si_2 -Al baseia-se na precipitação do UF_4 a partir da solução hidrolisada de UF_6 , utilizando-se o cloreto estanoso como agente redutor. O UF_4 obtido é então reduzido a urânio metálico com

magnésio como agente redutor. Como subproduto da redução, obtém-se uma escória de MgF_2 contendo considerável quantidade de urânio, tipicamente 20% em peso, uma vez que o rendimento típico da redução magnesio-térmica é de 80% em urânio.

O presente trabalho apresenta os resultados obtidos no processo de recuperação do urânio contido nas escórias geradas no processo de redução do UF_4 a urânio metálico. O urânio recuperado é reconvertido a UF_4 e retorna ao processo de fabricação do combustível.

EXPERIMENTAL

O processo de fabricação do combustível de dispersão a base de siliceto de urânio (U_3Si_2) adotado no Centro do Combustível Nuclear do IPEN-CNEN/SP é representada pela seguinte cadeia de operações:



O UF_6 é hidrolisado e, a partir da solução hidrolisada é precipitado o UF_4 , usando o cloreto estanoso como agente redutor e adicionando-se o ácido fluorídrico. A redução do tetrafluoreto de urânio (UF_4) a urânio metálico é realizada utilizando-se magnésio como agente redutor. O urânio metálico obtido é fundido com silício metálico em um forno de indução para a obtenção do siliceto de urânio (U_3Si_2).

No processo de redução do UF_4 a urânio metálico gera-se uma escória contendo fluoreto de magnésio (MgF_2), urânio metálico, óxido de magnésio (MgO) e óxidos de urânio, na forma de UO_2 e U_3O_8 , conforme a reação abaixo, onde o MgF_2 , matéria-prima utilizada neste trabalho, é a escória gerada no processo:



A tabela 1 apresenta as principais características químicas da escória utilizada neste trabalho. Tal escória foi obtida no início do desenvolvimento do processo de produção do urânio metálico, contendo um elevado teor de urânio, bem acima dos 20% em peso tipicamente obtido atualmente. Essa escória com alto teor de urânio foi escolhida para permitir uma análise segura do rendimento do processo de recuperação de urânio proposto neste trabalho.

Tabela 1: Características químicas da escória proveniente da redução de UF₄ a urânio metálico.

Composição	Teor (%)
U	31.1
F	24.9
S	0.01
Impurezas Metálicas	Teor ($\mu\text{g.g}^{-1}$)
Ca	8800.0
Si	5000.0
Mg	4000.0
Al	1200.0
Sn	1200.0
Fe	476.5
Ba	164.7
Mn	74.9
Pb	60.1
Cu	27.4
Zn	15.6
Ni	5.6
Cr	4.6
Mo	< 3.0
Co	< 0.4
Li	0.6
V	0.4
Cd	< 0.1

A escória obtida diretamente do processo de produção de urânio metálico foi inicialmente calcinada para promover a pulverização do urânio contido na forma metálica, oxidando-o a U₃O₈, com objetivo de facilitar ao máximo a lixiviação. Para essa operação foi utilizado um forno resistivo de potência 10 kW, aplicando-se diferentes temperaturas e tempos de calcinação. O urânio metálico é instável, pirofórico e extremamente reativo, e escórias com teores de urânio superiores a 70 % em peso estão sujeitas à combustão espontânea [2,3]. Por outro lado, o U₃O₈ é um óxido estável de baixa reatividade química, facilmente manuseável, o que justifica a execução da etapa de calcinação da escória.

Após a calcinação realizou-se uma moagem objetivando a diminuição das partículas dos compostos oxidados de urânio, aumentando-se assim a superfície específica do material, proporcionando uma melhor velocidade de reação na etapa posterior de lixiviação. Para a redução granulométrica utilizou-se um moinho de bolas, com bolas de alumina. O vaso do moinho tem dimensões de 30 cm de altura por 20 cm de diâmetro, com capacidade de 10 litros.

Após a moagem da escória, iniciou-se uma operação de lixívia nítrica. Inicialmente, adicionou-se ao reator de lixiviação parte da solução de HNO₃ com a relação de 0,025 moles de HNO₃ por grama de urânio. Em seguida, alimentou-se lentamente a escória e o restante da solução de HNO₃. Este processo foi conduzido por 12 horas, com o controle da temperatura de reação e agitação constante de 300 rpm, obtendo-se, assim, uma solução de nitrato de urânio impuro. A solução de nitrato de urânio (UO₂(NO₃)₂) obtida foi filtrada à vácuo e tratada para purificação com solvente orgânico, o tributilfosfato diluído a 30 % em volume com isoparafina.

Após a purificação da solução de UO₂(NO₃)₂ esta reagiu com amônia gasosa para precipitar o diuranato de amônio e urânio (DUA), o qual é calcinado a 600°C por um período de 3 horas, obtendo-se o U₃O₈ puro.

O U₃O₈ obtido é transformado em tetrafluoreto de urânio (UF₄) por meio da reação com cloreto estânico (SnCl₂) e ácido fluorídrico (HF) em um reator de precipitação.

O UF₄ obtido é tratado com gás argônio em forno a 400°C para a retirada da água de cristalização e, finalmente, retorna ao processo de produção de urânio metálico, como

matéria-prima para a reação com magnésio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos experimentos de calcinação observou-se uma calcinação homogênea da escória sob condições de 600°C por um período de 3 horas. Esse tratamento térmico sob atmosfera de ar converte todo o urânio presente na escória a U_3O_8 . A escória calcinada foi caracterizada por meio de difração de raios-x, cujos resultados estão apresentados na figura 1. Após a calcinação, todo o urânio presente na escória foi convertido a U_3O_8 . Os picos de difração que não correspondem ao U_3O_8 , os quais não estão indicados na figura 1, são correspondentes aos compostos cristalinos que permanecem na escória após a retirada do urânio na lixívia, principalmente fluoretos.

A escória calcinada foi classificada granulometricamente por meio de peneiramento, obtendo-se uma ampla distribuição granulométrica, como ilustra a tabela 2. A escória foi moída em moinho de bolas por 8 horas com velocidade de rotação de 200 rpm. O material obtido após a moagem apresentou 90% em peso das partículas com tamanho entre 75 e 150 μm (100 - 200 mesh). Esse material foi utilizado nos testes de lixiviação.

Tabela 2: Distribuição granulométrica da escória proveniente da redução (após calcinação)

Tamanho (μm)	Massa (g)	(%)
> 420	564.5	16.1
420 - 250	26.7	0.7
250 - 150	80.2	2.3
150 - 75	1321.4	37.7
< 75	1515.8	43.2
Total	3508,6	100,0

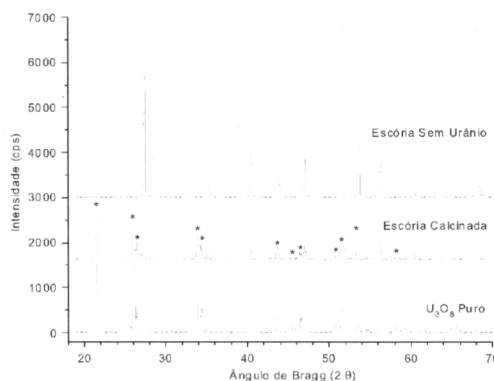
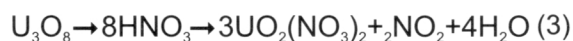


Figura 1: Difratomogramas ilustrando a presença de U_3O_8 na escória após a calcinação.

É conveniente que o processo de recuperação de urânio das escórias gerados no processo de produção do urânio metálico produza um composto de urânio que viabilize o reuso do material recuperado, incorporando-o à linha de fabricação do combustível. A dissolução do urânio da escória calcinada (basicamente U_3O_8) com HNO_3 resulta em uma solução de nitrato de urânio, ou $UO_2(NO_3)_2$, que é um composto largamente utilizado como matéria-prima no ciclo do combustível nuclear e nos processos utilizados no IPEN-CNEN/SP. Por esse motivo, a lixiviação nítrica foi adotada neste trabalho.

A principal reação química da lixívia nítrica na escória calcinada é representada pela equação:



De acordo com a equação estequiométrica acima, o consumo de ácido nítrico é de $0,011 \text{ mol.g}^{-1}U$. Verificou-se que o consumo em ácido nítrico necessário foi maior que o estequiométrico devido à presença na escória de fluoretos como o MgF_2 e CaF_2 insolúveis ou pouco solúveis, assim como outros constituintes solúveis da escórias. Visando garantir a lixiviação completa do U_3O_8 presente na escória calcinada, assim como visando obter uma solução de $UO_2(NO_3)_2$ adequada para a etapa posterior do processo, ajustou-se o consumo de ácido nítrico para $0,025 \text{ mol.g}^{-1}U$, o que implica num excesso de 120 % de ácido nítrico.

As variáveis do processo de lixiviação foram o tempo, a temperatura, em dois níveis, 25°C e 45°C, e a concentração do ácido nítrico,

em dois níveis, 1 e 3 Molar. A relação molar foi mantida constante, em $0,025 \text{ mol.g}^{-1}\text{U}$, correspondendo a um excesso de HNO_3 de 120%. O processo de lixiviação foi realizado em bateladas de 300g de escória calcinada, previamente classificada na faixa 150-75 mm (100-200 mesh).

Uma vez transcorridas as duas primeiras horas de lixívia, em intervalos de tempo de 1 hora, foram retiradas e analisadas amostras da solução lixiviada para a determinação da acidez livre da lixívia, concentração de urânio e concentração de fluoretos na solução. Após 12 horas de lixiviação, os resultados da concentração de urânio em solução permitiu a determinação do rendimento do processo em termos de retirada do urânio contido na escória. Os resultados estão apresentados na figura 2 e tabela 3.

Comparando os resultados apresentados na figura 2 e tabela 3 verifica-se que as

melhores condições de lixiviação foram obtidas para a temperatura de 45°C e concentração de HNO_3 de 1 ou 3 Molar (ensaios C e D). Após 12 horas de lixívia obteve-se, sob essas condições, um rendimento de 96% na extração do urânio da escória, com teor de fluoreto residual de apenas 0,002 g/l. A condição de lixívia utilizando a concentração de HNO_3 de 1 Molar foi a escolhida para o processamento da escória, tendo em vista a economia de ácido nítrico e a menor solubilização de fluoretos presentes na escória.

A lixívia efetuada em baixa temperatura (45°C) e baixa concentração nítrica (1 a 3 Molar) favorece com que os fluoretos de magnésio e cálcio sejam pouco solúveis, assim como reduzem o efeito de corrosão causado pelo íon fluoreto, garantindo uma lixiviação estável e segura sob o ponto de vista operacional [2,3,4].

Tabela 3: Resultados obtidos na lixívia da escória proveniente da redução.

Ensaio	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	HNO_3 (Molar)	Rendimento (%)	Fluoreto (g/l)	Acidez Livre (Molar)
A	25	1,0	53	0,002	0,01
B	25	3,0	77	0,002	1,00
C	45	1,0	96	0,002	1,00
D	45	3,0	95	0,006	1,00

Tempo de Lixiviação = 12 horas

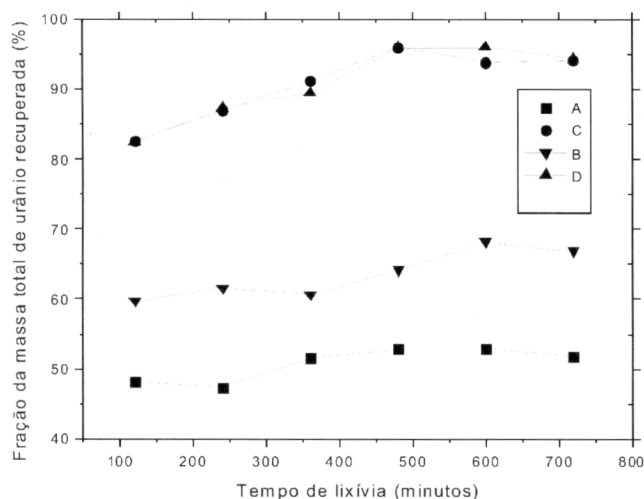


Figura 2: Fração da massa total de urânio recuperada no processo de lixiviação sob as condições apresentadas na tabela 3.

A dissolução nítrica da escória com excesso de 120%, isto é, relação molar $\text{HNO}_3 \cdot \text{g}^{-1} \text{U}$ de 0,025, resulta em uma solução de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ impura com acidez livre final de 1 Molar, estando adequada para ser utilizada diretamente na alimentação do sistema de purificação por extração com solvente, que é a etapa seguinte do processo. Essa etapa final consiste na purificação do nitrato de urânio ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$) gerado na lixívia, por meio de extração por solventes.

A figura 3 ilustra o fluxograma do processo desenvolvido neste trabalho para a recuperação do urânio contido na escória gerada no processo de produção do urânio metálico.

CONCLUSÕES

Foi desenvolvido um processo para recuperar o urânio em escórias geradas na produção de urânio metálico, a qual pode conter quantidades expressivas de urânio, de, no mínimo, 20% em peso. O rendimento do processo foi de 96%. Como pré-tratamento são realizadas etapas de calcinação e classificação, transformando-se o urânio metálico presente na escória em U_3O_8 , composto estável e de fácil dissolução em meio nítrico. O processo de recuperação de urânio desenvolvido neste trabalho, cujo fluxograma está apresentado na figura 3, está sendo implantado na linha de produção rotineira de combustível do IPEN-CNEN/SP.

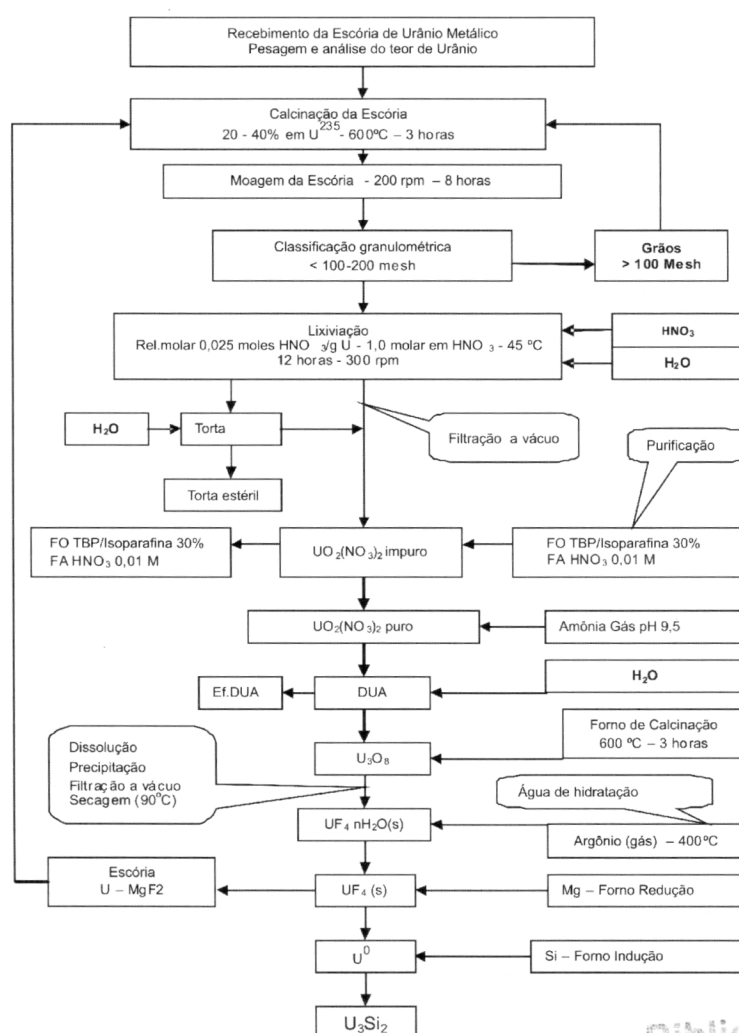


Figura 3: Diagrama de blocos do processo de recuperação do urânio presente em escórias geradas no processo de produção de urânio metálico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FRAJNDLICH, E.U.C.; SALIBA-SILVA, A.M.; ZORZETTO, M.A.; Alternative route for UF₆ conversion towards UF₄ to produce metallic uranium In: 21st international Meeting on reduced enrichment for Research and test reactor(RERTR), São Paulo/Brazil, 1998.
- [2] OTERO, A.R.R.; CALVO, G.M.; MENENDEZ, J.M.; Recuperação de urânio em escórias de calciotermia y magnesiotermia. *Ergia Nuclear*, 21(108) 268-274, 1977.
- [3] OTERO, A.R.R.; VILASECA, F.R.; CALVO, G.M.; MENDEZ, J.M. Disolución de urânio em escorias de calciotermia. *Juta de Energia Nuclear*, Madrid, 1976. J.E.N. 348
- [4] OLIVEIRA, F.B.V.; FRAJNDLICH, E.U.C.; DURAZZO, M. Cética da remoção de urânio das escórias do processo de obtenção do urânio metálico. VII Congresso Geral de Energia Nuclear, Belo Horizonte, 1999.