

# RECONVERSÃO DE HEXAFLUORETO DE URÂNIO PARA A FABRICAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS NA FORMA DE DISPERSÕES PARA O REATOR IEA-R1/SP

E.F.Urano de Carvalho\*, P.E.Lainetti, R.P.Gomes

IPEN/CNEN-SP  
Caixa Postal 11049  
05422-970, São Paulo, SP, Brasil  
\*e-mail: ELITAUCF@NET.IPEN.BR

## RESUMO

Neste trabalho são descritos os principais processos químicos empregados na Divisão de Processos Químicos do Departamento de Tecnologia de Combustíveis do IPEN/CNEN-SP através da reconversão de  $UF_6$  enriquecido em diuranato de amônio - DUA e tetrafluoreto de urânio -  $UF_4$ . Estas atividades tem assegurado a continuidade da produção de elementos combustíveis desde 1994. A recuperação de urânio de refugos da fabricação de elementos combustíveis e os processos de purificação são também descritos. Esses compostos são produtos importantes na rotina de fabricação e no desenvolvimento de combustíveis com alto teor de urânio objetivando o programa de aumento da potência do reator de IEA-R1

## INTRODUÇÃO

O reator IEA-R1 é um reator do tipo piscina que utiliza elementos combustíveis de placas contendo dispersões de compostos de urânio em uma matriz de alumínio.

O programa de fabricação destes combustíveis teve início, no IPEN, em 1984, utilizando urânio enriquecido (19,95% em peso de  $^{235}U$ ) fornecido pela United States Atomic Energy Commission. Foram fabricados até 1992, com este material, 11(onze) elementos combustíveis completos e mais 02(dois) parciais.

Contudo, a partir deste ano, o reduzido estoque de urânio provocou diversos problemas no fluxo de materiais da fabricação de elementos combustíveis mesmo com os métodos químicos de recuperação de urânio desenvolvidos, criando dificuldades crescentes do ponto de vista da racionalidade do processo.

Iniciou-se então um programa de desenvolvimento para obtenção de diuranato de amônio (DUA) a partir das soluções de hidrólise do hexafluoreto de urânio ( $UF_6$ ). Para este procedimento foi empregado hexafluoreto de urânio natural. Desde 1994 este procedimento é reponsável pela continuidade da fabricação dos elementos combustíveis.

Este desenvolvimento também proporcionou a obtenção de dados que serão de vital importância visando a produção de urânio metálico enriquecido e consequentemente as ligas de U-Si dentro do programa de modernização do reator IEA-R1.

Descreve-se portanto a experiência do IPEN nos processos descritos.

## PROCESSOS DESENVOLVIDOS

### Recuperação de Urânio em Refugos da Fabricação de Elementos Combustíveis.

Com a escassez de matéria prima, octóxido de urânio( $U_3O_8$ ), existente em 1992, fez-se necessário procurar alternativas para que a produção de elementos combustíveis não entrasse em colapso. Sendo assim, foi desenvolvido um procedimento de recuperação do urânio existente nos refugos de placas, briquetes e pós rejeitados pelo controle de qualidade, durante o processo de fabricação do elemento combustível.

Esse procedimento foi inicialmente desenvolvido pelo Departamento de Engenharia Química e posteriormente otimizado pela Divisão de Processos Químicos do Departamento de Tecnologia de Combustíveis do IPEN. O processamento tem início com a dissolução do alumínio utilizando-se uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) onde o octóxido de urânio ( $U_3O_8$ ) permanece insolúvel na solução de aluminato de sódio formada. O  $U_3O_8$ , então é separado por filtração à vácuo. O urânio é dissolvido com ácido nítrico ( $HNO_3$ ) formando uma solução de nitrato de urânio impuro. Nas operações do ciclo do combustível utiliza-se, com frequência, a técnica da extração com Fosfato de tri-n-butila (TBP) / diluente para a obtenção de compostos com pureza

UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

nuclear. Após a passagem pelas colunas de extração é obtido uma solução de nitrato de urânio purificado sendo o urânio contido na mesma, precipitado na forma de diuranato de amônio (DUA)[1].

Após a obtenção de DUA o mesmo é calcinado em um forno, a 700°C transformando-se em U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, onde após ser qualificado quanto a sua pureza, retorna ao processo de fabricação do elemento combustível.

O diagrama de blocos do procedimento de recuperação de urânio em refugos da fabricação de elementos combustíveis encontra-se na Figura 1.

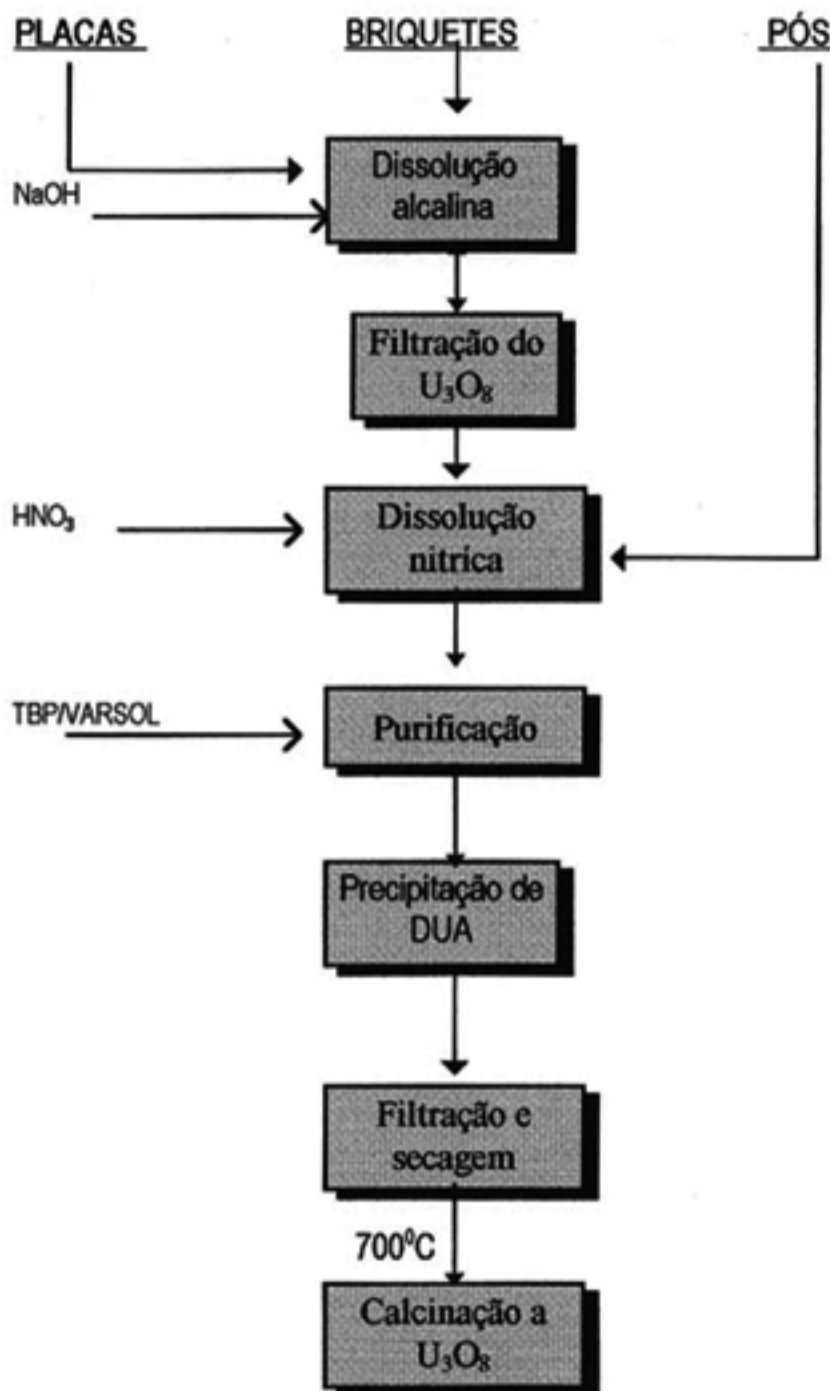


Figura 1. Recuperação de urânio contido nos refugos da fabricação do elemento combustível.

#### Obtenção de Diuranato de Amônio de soluções provenientes da hidrólise do hexafluoreto de urânio (UF<sub>6</sub>).

No ciclo do combustível a base de urânio são necessárias várias etapas para a obtenção do hexafluoreto de urânio (UF<sub>6</sub>), que é a matéria prima para o enriquecimento [2,3]. Foram desenvolvidos no IPEN/CNEN-SP unidades piloto para obtenção do UF<sub>6</sub> após passar por várias etapas,

tanto a partir do diuranato de sódio (DUS) ou de amônio (DUA).

Foi instalada em um passado recente uma unidade piloto de reconversão de UF<sub>6</sub> a Tricarbonato de amônio e urânio (TCAU) [4], composto intermediário entre UF<sub>6</sub> e o produto final, dióxido de urânio (UO<sub>2</sub>), material do qual consiste o núcleo do reator IPEN MB 01.

Com a escassez premente cada vez mais agravada, em 1993 foi desenvolvido um procedimento de preparação de obtenção de diuranato de amônio a partir do hexafluoreto de urânio natural (UF<sub>6</sub>). Este processo foi responsável pela fabricação da maior quantidade de combustíveis para reatores de potência em relação aos outros processos existentes [5].

O processo foi desenvolvido utilizando a Unidade piloto de obtenção de TCAU. O cilindro de UF<sub>6</sub> é colocado em uma autoclave e conectado à linha por onde o UF<sub>6</sub> segue até o reator de hidrólise. Por meio de aquecimento, o UF<sub>6</sub> é evaporado e, na forma gasosa, é introduzido no reator onde recircula água destilada. Ao entrar em contato com a água o UF<sub>6</sub> sofre hidrólise formando uma solução de fluoreto de urânio (UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>), conforme a equação:



Em seguida temos uma etapa intermediária entre o UF<sub>6</sub> e o U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, que consiste na obtenção de DUA através da reação do gás amônia com a solução de hidrólise gerada contendo UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>[6]. Após a sua obtenção, este composto é calcinado ao ar a temperatura de 700°C durante aproximadamente 3 horas, posteriormente qualificado, principalmente no que se refere às impurezas metálicas contaminantes. Apresenta-se na Fig.2 o diagrama de blocos do procedimento descrito.

#### Preparação de UF<sub>4</sub> proveniente da hidrólise do UF<sub>6</sub>.

O tetrafluoreto de urânio (UF<sub>4</sub>) dentro da tecnologia de combustíveis nucleares tem um papel extremamente relevante. Consiste de um composto intermediário, do qual são produzidos urânio metálico e hexafluoreto de urânio (UF<sub>6</sub>)[7]. A obtenção do UF<sub>4</sub> pode ser efetuada por diversos processos que são divididos em dois grupos, ou seja, via seca e via aquosa. Os primeiros trabalhos de obtenção deste composto datam do final do século XIX e foram realizados por via aquosa e predominaram industrialmente até meados desde século [8].

Com o desenvolvimento por via seca, os processos por via aquosa foram excluídos, devido a problemas de racionalidade das etapas envolvidas, como filtração, lavagem, secagem e geração de efluente. Embora não muito utilizados esses procedimentos nunca deixaram de ser estudados por serem simples e seguros [9,10].

É consideravelmente mais fácil a obtenção de urânio metálico utilizando UF<sub>4</sub> do que óxidos, isto devido à maior reatividade da mistura de UF<sub>4</sub> com o agente redutor utilizado. O IPEN/CNEN dentro do programa

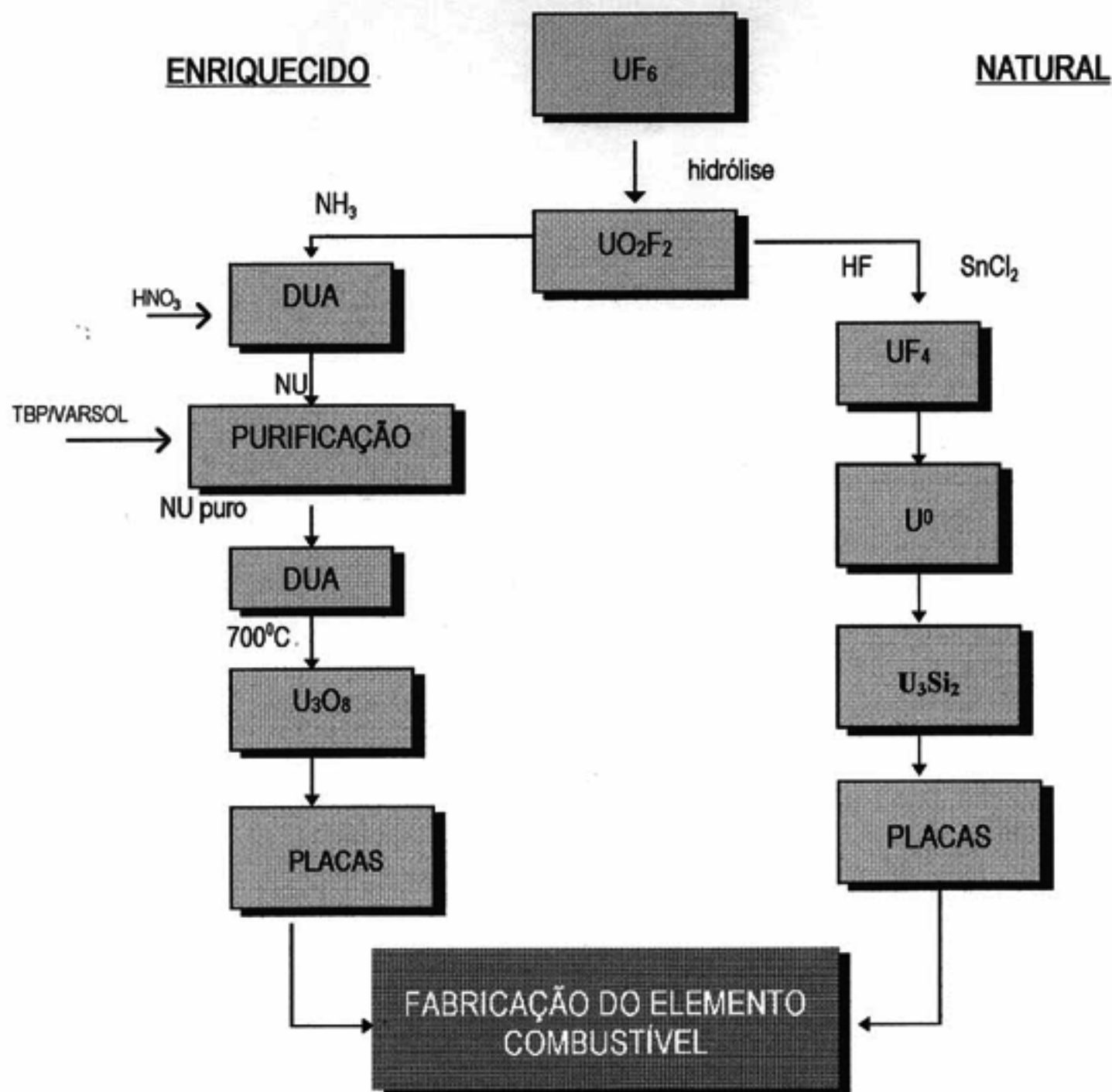


Figura 2. Obtenção de DUA e de UF<sub>4</sub> provenientes da hidrólise do UF<sub>6</sub>

de modernização e do aumento da potência do reator IEA-R1 vem realizando atividades de desenvolvimento de combustíveis com maiores carregamentos de urânio, constituídos de U<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>-Al.

Visando essa meta do IPEN/CNEN procuramos estudar e desenvolver um processo alternativo, simples e seguro no qual pudessemos utilizar a experiência obtida através da hidrólise do UF<sub>6</sub>. O procedimento consiste em utilizar a solução de hidrólise, UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, onde o urânio presente é reduzido com cloreto estano (SnCl<sub>2</sub>) a urânio com valência quatro e precipitado com ácido fluorídrico (HF) a tetrafluoreto de urânio (UF<sub>4</sub>) segundo a equação abaixo:



Esse processo vem sendo desenvolvido desde 1995, utilizando-se UF<sub>6</sub> natural. O UF<sub>4</sub> obtido está em fase final de caracterização objetivando-se posteriormente obtenção de urânio metálico.

O diagrama de blocos do procedimento escrito encontra-se na Fig. 2.

## CONCLUSÃO

A experiência e infraestrutura existentes na Divisão de Processos Químicos do Departamento de Tecnologia de Combustíveis do IPEN aliados à escala de produção relativamente pequena determinaram a reconversão de UF<sub>6</sub> a DUA pela hidrólise. O desenvolvimento deste processo permitiu que a produção de elementos combustíveis para o reator IEA-R1 tivesse continuidade a partir de 1994, fornecendo U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> enriquecido cujas propriedades físico-químicas atendem plenamente às especificações técnicas. Este processo por via úmida também é de fundamental importância para o desenvolvimento de combustíveis com maiores carregamentos de urânio, já que a reversão via seca exigirá investimentos significativamente maiores e terá como dificuldade a escala de produção relativamente pequena.

## REFERÊNCIAS

[1] NOLLER, C.R.; DUTTON, G.R. Note on the preparation of trialkyl phosphates and their use as alkylating agents.

IN: Journal of American Chemical Society, 55:424, 1933.

[2] FRANÇA, JR., J.M. Estudo comparativo entre os rendimentos dos processos de purificação de urânio por troca iônica e extração por solventes em colunas pulsadas na precipitação do urânio nuclearmente puro. IEA-249, 1071.

[3] FRANÇA, JR., J.M. Usina piloto de purificação de urânio pelo processo de colunas pulsadas em operações no Instituto de Energia Atômica. IEA-277, 1972.

[4] ABRÃO, A.; ARAUJO, J.; FRANÇA, JR., J.M. Precipitação reversa de diuranato de amônio a partir de soluções de sulfato de urânio. IEA-278, 1972.

[5] SANTOS, LAURO R.; "Obtenção de tricarbonato de amônio e urânio", Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo, 1990.

[6] COTRIM, MARYCEL E. BARBOSA IM; URANO CARVALHO, E.F.; GOMES, REGINALDO PEREIRA. "Desenvolvimento do processo de preparação de diuranato de amônio em soluções provenientes da hidrólise do hexafluoreto de urânio". In Anais V Congresso geral de energia nuclear. Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1994, vol II: 505-507.

[7] HAAS, PAUL. A comparison of process for the conversion of uranyl nitrate into ceramic grade  $UO_2$ . Nuclear Technology, vol. 81, June, 1988.

[8] BOLTON, H.C. Bull. Soc. Chim. Paris, 6(2): 450, 1866 apud KATZ, J.J. & RIBINOWITZ, E. The chemistry of uranium, Part 1. The element, its binary and related compounds. New York, McGraw-Hill, 1951. p.355.

[9] AQUINO, A.R.; "Obtenção de tetrafluoreto de urânio por via aquosa a partir de dióxido de urânio", Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo, 1988.

[10] FIGOLS, M.E.B E GOMES, R.P. "Desenvolvimento do processo de preparação de  $UF_4$  a partir da solução hidrolisada de  $UF_6$ ". Anais IV Congresso geral de energia nuclear. Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1992, vol. II: 287-290.

enriched  $UF_6$  in ammonium diuranate - DUA and uranium tetrafluoride -  $UF_4$ . These activities have assured the continuity of fuel elements production at IPEN since 1994. The uranium recovery from scraps of the fuel elements production and the purification processes are also described. Those compounds are important intermediate products in the fabrication routine and in development dispersed fuel elements with higher uranium loading for IEA-R1 research reactor power increase program.

## ABSTRACT

In this paper are described the main chemical process employed in the Chemical Processes Division of the Fuel Technology Department - IPEN for conversion of