

OBTENÇÃO DE UF₄ A PARTIR DE EFLUENTES FLUORETADOS GERADOS NA RECONVERSÃO DO UF₆

J. B. Silva Neto 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

A produção de combustíveis à base de siliceto de urânio (U₃Si₂) origina-se no processamento químico do hexafluoreto de urânio (UF₆). Para a obtenção de U₃Si₂, duas possibilidades podem ser consideradas na preparação da matéria-prima utilizada, que é o tetrafluoreto de urânio (UF₄), são elas: a redução do urânio presente na solução hidrolisada do UF₆ utilizando-se cloreto estanhoso (SnCl₂) e a hidrofluoretação do dióxido de urânio (UO₂) proveniente do tricarbonato de amônio e urânio (TCAU). Este trabalho descreve um procedimento para obtenção de UF₄, por via seca, utilizando-se como matéria-prima os filtrados gerados na preparação de compostos de urânio a partir da reconversão do UF₆, dentre eles o tricarbonato de amônio e urânio (TCAU), o diuranato de amônio (DUA) e o tetrafluoreto de urânio (UF₄) via úmida. Os filtrados consistem principalmente de uma solução contendo altas concentrações dos íons amônio (NH₄⁺), fluoreto (F⁻), carbonato (CO₃⁼) e baixa concentração de urânio. O processo descrito visa principalmente a recuperação do NH₄F e do urânio, como UF₄, por meio da cristalização do bifluoreto de amônio (NH₄HF₂) e, em uma etapa posterior, a adição deste ao UO₂, ocorrendo a fluoretação e decomposição. O UF₄ obtido foi caracterizado quimicamente e fisicamente e poderá ser usado na unidade de produção de urânio metálico e U₃Si₂, que é o combustível para o reator IEA-R1 do IPEN.

Descritores: tetrafluoreto de urânio; urânio metálico; siliceto de urânio; combustível nuclear.

ABSTRACT

The uranium silicide (U₃Si₂) fuel is produced from uranium hexafluoride (UF₆) as the primary raw material. The uranium tetrafluoride (UF₄) and metallic uranium are the two subsequent steps. There are two conventional routes for UF₄ production: the first one reduces the uranium from the UF₆ hydrolysis solution by adding stannous chloride (SnCl₂). The second one is based on the hydrofluorination of solid uranium dioxide (UO₂) produced from the ammonium uranyl carbonate (AUC). This work introduces a third route, a dry way route which utilizes the recovering of uranium from liquid effluents generated in the uranium hexafluoride reconversion process adopted at IPEN/CNEN-SP. Working in the liquid phase, this route comprises the recovery of ammonium fluoride by NH₄HF₂ precipitation. The crystallized bifluoride is added to the solid UO₂ to get UF₄, which returns to the metallic uranium production process and, finally, to the U₃Si₂ powder production. The UF₄ produced by this new route was chemically and physically characterized and will be able to be used as raw material for metallic uranium production by magnesiothermic reduction.

Key-words: uranium tetrafluoride; metallic uranium, uranium silicide, nuclear fuel.

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 que hoje atingem cerca de 360 clínicas, hospitais e universidades em todo Brasil, permitindo o atendimento de aproximadamente 1.000.000 pacientes por ano, número que vem crescendo a taxa superior a 20% ao 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, o Governo Federal, através da Comissão Nacional de Energia Nuclear, decidiu recentemente de maneira incisiva investir nessa área, principalmente no IPEN/CNEN-SP. A decisão de se aumentar a potência do reator IEA-R1 de 2 para 5 MW e de se alterar o ritmo de operação para 100 horas contínuas por semana, criou condições para a produção do molibdênio-99, matéria-prima para a obtenção do tecnécio-99m, radiofármaco de importante impacto social.

Os aumentos da potência do reator IEA-R1 de 2 para 5 MW, bem como de seu regime operacional necessários à viabilização deste programa, implicaram na necessidade de ampliação da atual capacidade de produção de elementos combustíveis decorrente do aumento do consumo do reator sob estas novas condições operacionais. Durante muitos anos, o IPEN/CNEN-SP trabalhou no desenvolvimento do processo de fabricação de elementos combustíveis 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, fornecidos durante este período pela GENERAL ATOMICS americana (93 % em ^{235}U) e NUKEM (20 % em ^{235}U) alemã.

Este contexto determinou a necessidade de implantação de uma nova unidade de produção no Centro do Combustível Nuclear, planejada para utilizar tanto os pós de U_3O_8 como os de U_3Si_2 [1] na fabricação dos elementos combustíveis, permitindo flexibilidade na produção de

combustíveis à base de U_3O_8 e U_3Si_2 . A Figura 1 apresenta um diagrama de blocos dos processos de reconversão do UF_6 , obtendo-se o U_3Si_2 , por meio do UF_4 , e o U_3O_8 , que são as matérias-primas para o elemento combustível do IPEN.

No Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP os processos de reconversão do UF_6 adotados para a produção de elementos combustíveis consistem na obtenção de U_3O_8 e/ou U_3Si_2 através de rotas de preparação de compostos intermediários, dentre eles o tricarbonato de amônio e urânio (TCAU), diuranato de amônio (DUA) e o tetrafluoreto de urânio (UF_4).

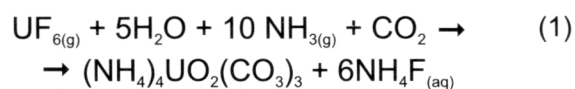
O propósito deste trabalho consiste no desenvolvimento de um processo químico alternativo visando à obtenção de tetrafluoreto de urânio (UF_4) utilizando como matéria-prima o efluente fluoretado gerado nos processos de reconversão do UF_6 utilizados na produção de elementos combustíveis, especificamente neste trabalho o efluente proveniente da obtenção de TCAU.

A produção de compostos metálicos de urânio necessariamente necessita partir de urânio metálico, que foi pela primeira vez produzido em 1841 a partir de UF_4 [2]. Atualmente, toda a produção mundial de urânio metálico consiste na redução de UF_4 pelo magnésio ou cálcio [3].

A obtenção de tetrafluoreto de urânio pode ser realizada por diversos processos que são divididos em dois grupos, ou seja, via seca e via aquosa [4-8].

EXPERIMENTAL

O processo de obtenção de TCAU baseia-se na seguinte reação:



Na unidade de obtenção de TCAU gera-se principalmente dois efluentes: O filtrado V, resultante da primeira filtração do TCAU e o filtrado VI, que consiste basicamente de álcool etílico ($\text{H}_5\text{C}_2\text{OH}$) utilizado na lavagem do TCAU com a finalidade de reduzir o teor de umidade.

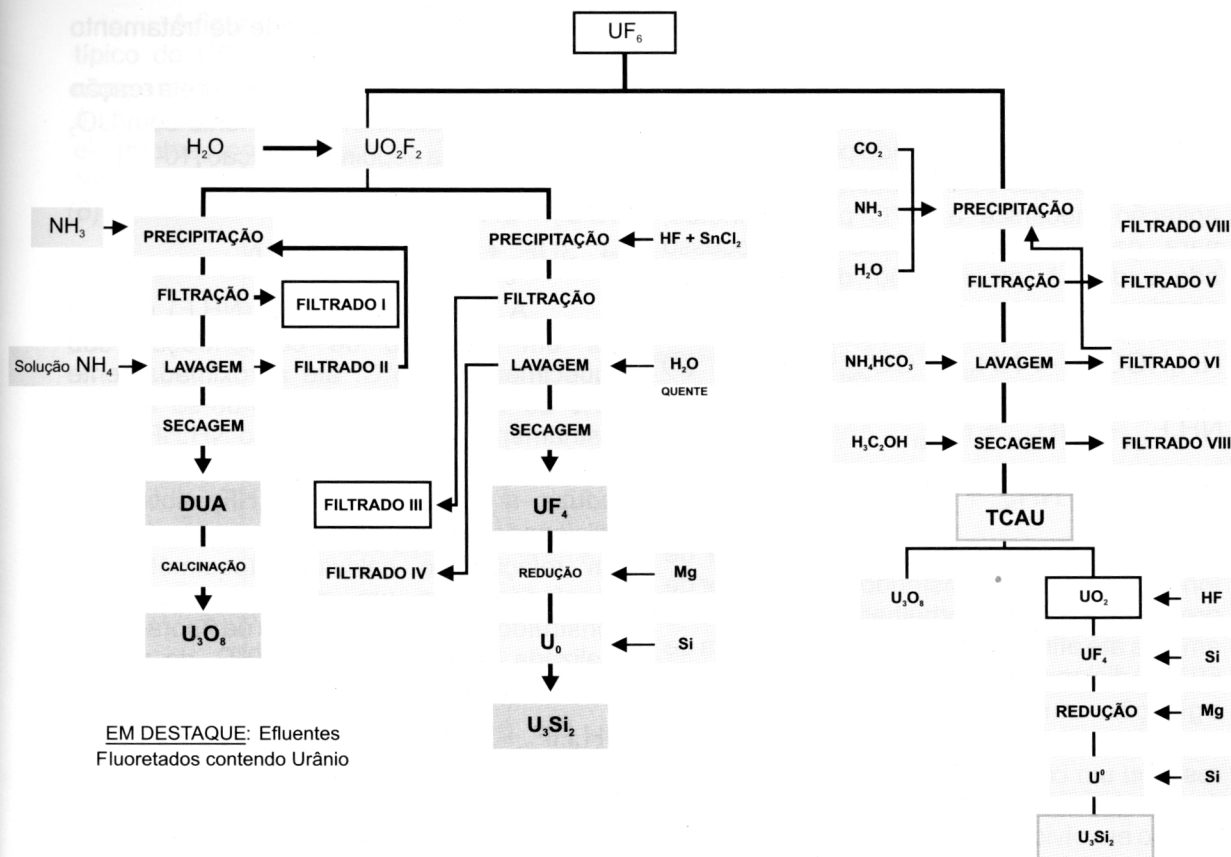


Figura 1. Diagrama de blocos dos processos de reconversão do UF_6 obtendo-se U_3Si_2 e U_3O_8 , via DUA, UF_4 e TCAU.

Matéria-prima

A matéria-prima utilizada neste trabalho foi o filtrado V, consistindo principalmente de uma solução de fluoreto de amônio (NH_4F) com alta concentração de CO_3^{2-} , NH_4^+ , F^- e resíduos em nível de traços de urânio. A tabela 1 apresenta as características químicas e físicas do filtrado V.

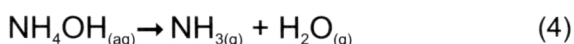
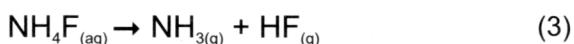
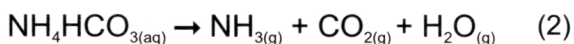
Este estudo de recuperação de urânio proveniente de soluções aquosas fluoretadas (filtrado V), gerado no processo de obtenção de TCAU a partir do UF_6 , envolve duas etapas: precipitação do urânio como peróxido de urânio [9] e precipitação do urânio como tetrafluoreto de urânio por via seca.

Tabela 1. Propriedades físicas e químicas do filtrado V.

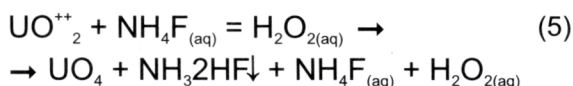
Íon	Concentração média	Impurezas metálicas	$\mu\text{g/g}$
U(VI)	$300\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$		
$CO_3^{2-} + HCO_3^-$	$80\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	Cd,Al,Mg,Mn	<2
NH_4^+	$110\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	Ca,B,Zn,Mo	2,6
F^-	$100\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	Ni,Cu,Cr	10
		Fe	10,5
Densidade	$1,080\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$		
pH	9,0		

Precipitação do urânio como peróxido de urânio

O filtrado V proveniente da conversão do UF₆ a TCAU foi transferido para o reator de decarbonatação com borbulhamento de ar e agitação mecânica a 95°C por 30 minutos, para garantir as condições de processo adequadas à precipitação do urânio, de acordo com as equações abaixo:



O filtrado, agora isento ou pobre de íons carbonato, foi transferido para o reator de precipitação com borbulhamento de ar e amônia até atingir o pH 8,5 sob temperatura de 60°C. Adicionou-se lentamente H₂O₂ 30% com agitação mecânica e borbulhamento simultâneo de ar e NH₃. Deste processo resultou um composto de urânio denominado Amonioperóxido fluorurano (APOFU). A reação envolvida é:

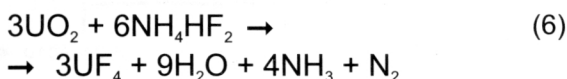


Precipitação do urânio como tetrafluoreto de urânio

A solução obtida (NH₄F) foi deixada em repouso por aproximadamente 15 horas e o sobrenadante, cerca de 90% do volume, foi enviado para o concentrador. O sobrenadante consiste de uma solução de NH₄F com concentração de urânio em torno de 6-7 mg/L. O teor de urânio presente nesta solução não nos permite liberar para o meio ambiente

existindo ainda a necessidade de tratamento para o seu descarte.

O UF₄ pode ser preparado pela reação do fluoreto ou bifluoreto de amônio com UO₂ de acordo com a seguinte equação [10-12]:



A solução fluoretada (NH₄F) passou por um processo de concentração sob aquecimento a 95°C, até aproximadamente 25% do volume inicial, obtendo-se após o resfriamento, a cristalização do NH₄HF₂. Este produto foi lavado com álcool etílico para reduzir a umidade. O NH₄HF₂ obtido foi adicionado ao UO₂ com um excesso de 20% em relação ao cálculo estequiométrico e transferido para um reator de fluoração, construído em teflon. A reação de fluoração foi realizada por 12 horas a 150°C, de acordo com a reação abaixo:



A decomposição foi realizada a 400°C por um período de 2 horas em atmosfera de argônio 5.0, grau analítico, de acordo com a reação:



RESULTADOS E DISCUSSÃO

O UF₄ obtido foi caracterizado química e fisicamente, empregando-se as técnicas de difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV), área de superfície específica por absorção gasosa (BET), diâmetro médio das partículas pelo método de espalhamento de laser (CILAS) e massa específica por Picnometria de Hélio. As características físico-químicas do UF₄ estão apresentadas na tabela 2.

Tabela 2 – Características físicas e químicas do UF₄ obtido.

UF ₄ (%)	UF ₄ via SnCl ₂ [13]	UF ₄ obtido
UF ₄ (%)	99,85	98,69
UO ₂ F ₂ (%)	0,34	1,27
UO ₂ (%)	0,29	0,04
Densidade aparente (g/cm ³)	2,12	0,86
Densidade batida (g/cm ³)	2,65	1,19
Massa específica (g/cm ³)	6,70 ± 0,001	6,60 ± 0,001
Diâmetro médio de partícula (g/cm ³)	15,00	4,56
Superfície específica (g/cm ³)	0,21	2,85

A figura 2 apresenta um difratograma típico do UF_4 obtido por esta via (NH_4HF_2), comparando-o com o obtido via aquosa, a qual é a utilizada na produção rotineira de elementos combustíveis no IPEN-CNEN/SP. Nota-se uma perfeita similaridade entre

ambos os produtos.

O UF_4 obtido pelo método proposto neste trabalho apresenta uma densidade aparente relativamente baixa, comparando-se com o UF_4 via aquosa, processo utilizado na produção rotineira do elemento combustível.

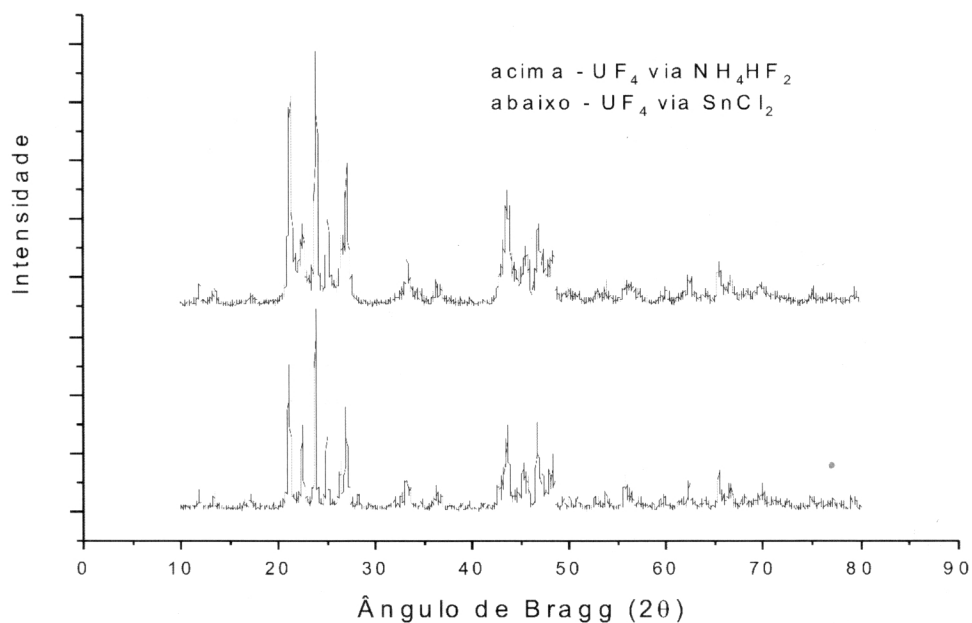


Figura 2 – Difrações de raios X do UF_4 via bifluoreto (acima) e do UF_4 via aquosa (abaixo).

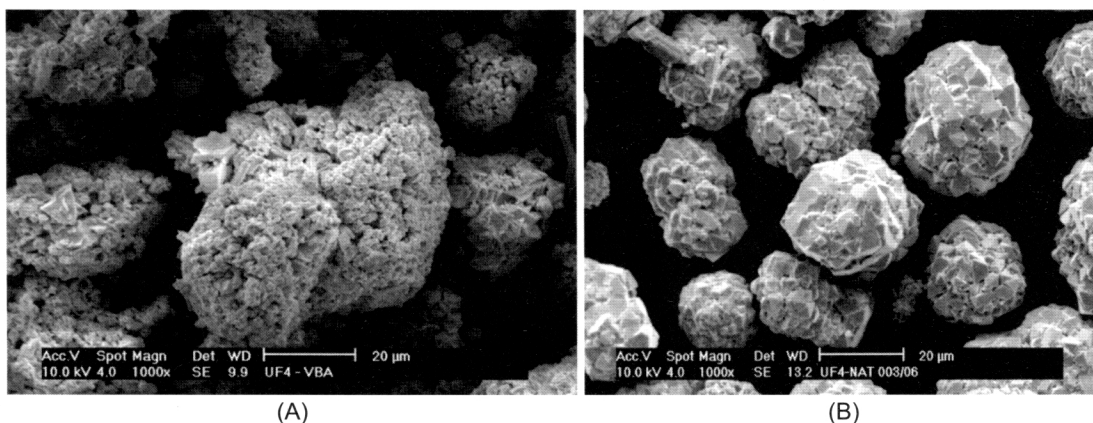


Figura 3 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura de partículas de UF_4 produzidas pelas rotas (A) do bifluoreto (NH_4HF_2) e (B) via aquosa com SnCl_2 como agente redutor.

Porém, esse resultado não representa um problema, pois este processo é um processo alternativo que tem como maior objetivo recuperar o urânio dos efluentes fluoretados gerados nos processos de reconversão do UF₆, sendo que esse material terá como destinação final a sua diluição nos lotes de UF₄ via aquosa produzidos no IPEN-CNEN/SP. Além disso, verifica-se que o UF₄ obtido pelo presente processo apresenta uma área de superfície específica uma ordem de grandeza maior do que o UF₄ via aquosa, o que indica um pó muito mais reativo.

Os difratogramas da figura 2 mostram que o UF₄ obtido neste trabalho, a partir do NH₄HF₂, é muito semelhante ao obtido pelo processo de produção rotineira do IPEN-CNEN/SP, via aquosa, a partir da redução do UO₂F₂ por cloreto estanoso.

Uma avaliação por microscopia eletrônica de varredura do UF₄ produzido pela rota do bifluoreto indicou uma estrutura granular e porosa, como apresentado na figura 3. O UF₄ obtido via bifluoreto apresenta aglomerados com tamanho médio das partículas aproximadamente três vezes menor do que o UF₄ obtido a partir do cloreto estanoso. Por outro lado, possui uma área de superfície específica cerca de 13 vezes maior, provavelmente devido à grande porosidade observada no aglomerado.

CONCLUSÕES

Este trabalho mostrou que é perfeitamente viável a preparação de UF₄, utilizando como meio de fluoração o bifluoreto de amônio, obtido a partir do efluente gerado na conversão do UF₆ a TCAU. Como demonstrado nos difratogramas de raios-x apresentados, o UF₄ obtido neste trabalho possui estrutura cristalina muito semelhante ao UF₄ obtido via aquosa produzido segundo a rota adotada no IPEN-CNEN-SP. Além disso, tem composição química e características físicas adequadas para sua utilização na obtenção de urânio metálico. Apesar de apresentar densidade batida relativamente baixa, esse fator não representa um problema, pois este é um processo alternativo que tem como maior objetivo recuperar o urânio dos efluentes fluoretados gerados nos processos

de reconversão do UF₆, sendo que este UF₄ será posteriormente diluído nos lotes de UF₄ via aquosa produzidos no IPEN-CNEN-SP. Posteriormente, serão realizados ensaios de incorporação do UF₄ obtido neste trabalho ao UF₄ utilizado na produção rotineira de elementos combustíveis, via aquosa com redução pelo SnCl₂.

O desenvolvimento deste processo não somente oferece um eficiente processo de recuperação de urânio de fontes secundárias, eliminando a poluição ambiental, como também fornece um composto químico com características químicas e físicas muito semelhantes às do UF₄ já produzido rotineiramente do IPEN-CNEN-SP.

REFERÊNCIAS

- [1] SNELGROVE, J. L.; DOMAGALA, R. F.; HOFFMAN, G. L.; WIENCEK, T. C.; COPELAND, G. L.; HOBBS, R. W.; SENN, R. L. The use of ²³⁵U₃Si₂ dispersed in aluminium in plate-type fuel elements for research and test reactors. Argonne National Lab., Argonne, Ill., October 1987. (ANL/RERTR/TM-11)
- [2] VAN WIENCEK, J. Uranium and fabrication, Chemical Engineering Progress May, 1954 p.230.
- [3] ESTEBAN DUQUE, A.; GISPERT BENARCH, M; Producción de UF₄ por reducción eletrolítica, Energia Nuclear, 1987, p.25.
- [4] GISRGIS, B.S.; ROFAIL, N.H.; Reactivity of various UO₃ modifications in the fluorination to UF₄ by Freon 12, J. Nucl. Materials, 195(1992), p126.
- [5] GALKIN, N.P.; SUDARIKOW, B.N.; VERYATIN, U.D.; SHISHVOV, Yu.D.; MAIOROV, A.A. Technology of uranium. Jerusalem, Israel Program for Scientific Translations, 1966. cap. 11.
- [6] GMELIN, L. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. 8ed Berlin, Springer-Verlag, 1980. C-8.
- [7] HARRINGTON, C.D. & RUEHLE, E. Uranium production technology. New

- [7] Jersey, van Nostrand, 1969.
- [8] KATZ, J.J. & RABINOWITCH, E. The chemistry of uranium. Part 1. The elements, its binary and related compounds. New York, McGraw-Hill, 1951.
- [9] FRAJNDLICH, E.U.C. Estudo do tratamento químico da solução de fluoreto de amônio proveniente da unidade de reconversão de urânio. Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, 1992.
- [10] ASHBROOK, A.W. & SMART, B.C. A review and update of refining practice in Canada. In: INTERNATIONAL ATOMIC AGENCY. Production of yellow cake and uranium fluorides: proceedings of an Advisory Group meeting.... Held in Paris, June 5-8, 1979. Vienna, 1980. p.261-87.
- [11] OPIE, J.V. The preparation of pure uranium tetrafluoride by a wet process. St. Louis. MO, Mallinckrodt Chemical Works, Apr. 1, 1946. (MCW-25)
- [12] LENAHAN, K.J. Eldorado wet way process. In: Uranium 82: 12th annual hydrometallurgical meeting, held in Toronto, Aug. 29-Sept. 1, 1982.
- [13] 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.

Biblioteca
Terezine Arantes Ferraz