

REAPROVEITAMENTO DE URÂNIO RESIDUAL E DE ÁCIDO FLUORÍDRICO NO  
FILTRADO DO TETRAFLUORETO DE URÂNIO OBTIDO POR VIA AQUOSA.

Laura Tognoli Atalla e Alcídio Abrão

Comissão Nacional de Energia Nuclear  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
Departamento de Engenharia Química - MQ/MQU  
Travessa R, nº 400 - Cidade Universitária  
Caixa Postal 11049 - Pinheiros  
05499 - São Paulo - Brasil

RESUMO

O filtrado do  $UF_4$ , obtido por reação de ácido fluorídrico com  $UO_2$ , contém HF 2 a 4,5M e 3 a 30g U/L; a concentração de urânio depende do  $UO_3$  contido no  $UO_2$ . Para o aproveitamento do urânio que se encontra na forma de  $UO_2F_3$ , usou-se resina aniônica Do wex 1-X10 (50-100 mesh). Verificou-se que a resina, quando saturada com urânio, contém aproximadamente 170 mg U/mL de resina úmida.

Usou-se um sistema de 3 colunas ligadas em série, contendo cada uma 15 mL de resina. Estabeleceu-se qual a massa de urânio a ser percolada no conjunto de colunas para obter a saturação da primeira.

Observou-se que a retenção de urânio não é completa. Passam para o efluente cerca de 200 mg U/L de solução o que corresponde aproximadamente à solubilidade do  $UF_4$  em HF 2 a 4,5N, na forma catiônica  $U^{4+}$ .

Depois da carga da resina, percolou-se  $NH_4OH$  0,2M na 1ª. co luna e eluiu-se o urânio com  $HNO_3$  0,5M. Os primeiros 80mL eluídos contêm 90 a 95% do urânio retido, obtendo-se uma solução de nitrato de uranilo com aproximadamente 30 g/L em urânio.

Depois da eluição, a coluna volta para o conjunto ocupando a 3ª. posição na série e recomeça-se a carga.

RECOVERY OF URANIUM AND HYDROFLUORIC ACID FROM THE FILTRATE OF URANIUM TETRAFLUORIDE PREPARED BY WET PROCESS.

Laura Tognoli Atalla e Alcídio Abrão  
Comissão Nacional de Energia Nuclear  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
Departamento de Engenharia Química - MQ/MQU  
Travessa R, nº 400 - Cidade Universitária  
Caixa Postal 11049 - Pinheiros  
05499 - São Paulo - Brasil

ABSTRACT

When HF reacts with  $UO_2$  leading to the formation of  $UF_4$ , a filtrate is obtained whose concentration in HF varies from 2 to 4,5M and that of uranium is within the range 3-30g/L. It must be noted that the uranium concentration depends on the  $UO_3$  content initially present in the  $UO_2$ .

In order to recover the uranium that is present in the solution as  $UO_2F_3^-$ , use has been made of anion exchange resin Dowex 1 X10(50-100 mesh).

It has been verified that after its saturation with uranium, each milliliter of wet resin contains approximately 170mg of uranium.

A set of three columns interconnected in series, each one containing 15 mL of resin was used for performing the experiment.

The mass of uranium that must pass through the columns in order to saturate the first one has been established as well.

It has been observed that resin does not hold completely the uranium that is percolated through it. About 200 mg U/L of solution are found in the effluent. This amount corresponds, approximately, to the  $UF_4$  solubility in a solution of HF whose concentration is in the range of 2 to 4,5M.

After loading the resin, a 0,2M  $NH_4OH$  solution was percolated through the first column and the uranium was eluted by using a 0,5M  $HNO_3$  solution.

The first 80mL of eluate contain 90 to 95% of the uranium held by the resin. A solution of uranyl nitrate with about 30g U/L is so obtained.

After the elution step the first column comes back to the same set, going to the third position in the series. The loading step then started anew.

## INTRODUÇÃO

O tetrafluoreto de urânio é um importante produto intermediário no ciclo do combustível, tanto para a produção do hexafluoreto de urânio como para a redução ao metal por magnesioterapia ou calcioterapia.

Um dos processos de fabricação do tetrafluoreto de urânio é pela via seca, reagindo-se o dióxido de urânio com o fluorídrico (HF anidro), na faixa de temperatura de 400 - 600°C. Esta é a tecnologia de aplicação industrial já há muitos anos.

Outro processo para a obtenção do tetrafluoreto de urânio é a sua precipitação em meio aquoso pela reação do ácido fluorídrico com  $U^{4+}$ , obtido pela redução química ou eletroquímica do cátion uranilo ( $UO_2^{++}$ ). Obtem-se assim o tetrafluoreto hidratado o qual, para uso posterior, deve passar por processo de secagem. Tendo sido abandonada na década de 50, como processo para obtenção de  $UF_4$ , a via aquosa ressurge com enorme interesse no final da década de 70. Uma alternativa muito promissora no processo por via aquosa, em lugar da reação entre  $U^{4+}$  aq. e  $F^-$  aq., é a reação entre o dióxido de urânio, sólido, com ácido fluorídrico:  $UO_2(s) + 4HF(aq) \rightleftharpoons UF_4 + 2H_2O$ . Este é um processo de enorme simplicidade, com as vantagens de evitar o aparecimento de produtos indesejáveis a serem dispostos, como o  $MgF_2$ , gerado pela neutralização de HF gasoso com  $MgO$ , como também permitir a reciclagem do ácido fluorídrico usado em excesso. Uma terceira vantagem é a obtenção de tetrafluoreto de elevada pureza química, pois a própria reação de obtenção, já per se, é seletiva. Mesmo a contaminação do  $UF_4$  por produtos do próprio urânio, como  $UO_2F_2$ , que resulta da reação entre  $UO_3$  (não reduzido a  $UO_2$ ) e fluorídrico, é uma contaminação indesejável no  $UF_4$  via seca. No processo por via aquosa a presença de  $UO_2F_2$  é minimizada uma vez que ele é altamente solúvel em água.

Na preparação do  $UF_4$  por reação de HF com  $UO_2$  <sup>(1)</sup>, o precipitado é filtrado para ser posteriormente secado. A solução obtida nessa filtração contém HF 2 a 4,5M e urânio ( $UO_2F_2$ ) numa concentração que pode variar de 3 a 30g/L, dependendo do teor de  $UO_3$  contido no  $UO_2$ . Por motivos de economia e de segurança, não se pode rejeitar esse filtrado.

O problema tem sido contornado, até o presente, pelo tratamento do filtrado com NaOH. Como consequência, tem-se a formação de diuranato de sódio que está sendo estocado provisoriamente.

Por esse motivo, procurou-se um método para a separação do urânio ( $UO_2F_2$ ) e reaproveitamento do ácido fluorídrico. O princípio do método é a existência de um fluorocomplexo de urânio,  $UO_2F_3^-$ , aniônico, em ácido fluorídrico e fortemente retido em resina aniônica<sup>(2)</sup>. O ácido fluorídrico efluente volta ao processo.

Tendo em vista esse comportamento, desenvolveu-se este trabalho com a finalidade de estabelecer as condições mais convenientes para a recuperação do urânio por meio da troca iônica.

No IPEN-CNEN/SP há uma unidade semi-piloto para a obtenção de tetrafluoreto de urânio por via aquosa usando-se dióxido de urânio e ácido fluorídrico. O processo é em batelada.

## OBJETIVO

Este trabalho teve como objetivo o estudo do comportamento do íon urânio ( $UO_2^{++}$ ) no filtrado do  $UF_4$  que se constitui em ácido fluorídrico 2 a 4,5M contendo de 3 a 30g de U/L e sua fixação na forma do ânion complexo ( $UO_2F_3^-$ ) em resina aniônica forte. Estudaram-se as condições de retenção do urânio e sua eluição da resina e o aproveitamento do ácido fluorídrico efluente.

## PARTE EXPERIMENTAL

### 1. Reagentes e Materiais

Solução de  $NH_4NO_3$  M em  $HNO_3$  2 M (solução eluente)

$NH_4OH$  p.a. conc. e 0,2M

Água oxigenada 30 vol.

Resina aniônica Dowex 1-X10, 50-100 mesh

Resina catiônica Lewatite S-100, 50-100 mesh

3 colunas de nalgene com 11 mm de diâmetro e 25 cm de comprimento.

Amostras :

I - filtrado de  $UF_4$  com 3,08 g/L em U e HF 4,15M

II - filtrado de  $UF_4$  com 11,7 g/L em U e HF 2,50M

## 2. Ensaio com colunas isoladas

a) Introduziram-se 15 mL de resina numa coluna e a resina foi condicionada na forma R-F. Percolaram-se 200mL de amostra I com vazão de 5mL/min. Adicionou-se hidróxido de amônio ao efluente e observou-se a formação de um precipitado constituído principalmente de sílica e hidróxido fêrrico mas com presença de urânio (teste qualitativo). O sobrenadante apresentou coloração azul, indicando a presença de cobre.

Eluiu-se o urânio com 200 mL de solução eluente, mantendo a vazão de 5 mL/min. O eluido foi recolhido em frações de 25mL e observou-se, visualmente, que a maior parte do urânio se encontra nas 3 primeiras frações; a eluição do urânio residual é vagarosa, o que sugere a conveniência de uma vazão menor.

b) Verificou-se que não é necessário recondicionar a resina na forma R-F, porque o urânio ( $UO_2F_3$ ) em solução de HF, é bem retido na resina na forma R- $NO_3$ .

Usando a mesma coluna do experimento anterior, percolou-se a amostra I até que a concentração de urânio no efluente fosse igual à da solução de carga. Foram percolados 1200mL de solução (3,7 g U) com vazão de 2 mL/min. Recolheu-se o efluente em frações de 50 a 100 mL e determinou-se o urânio. Com os resultados obtidos construiu-se o gráfico apresentado na Figura 1.

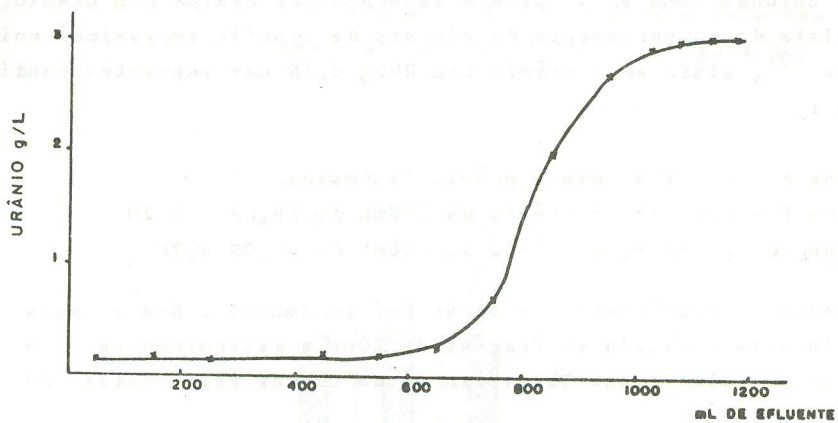


FIGURA 1. Curva de Quebra (BT)

Carga : HF 4,15M contendo 3,08g/L em U

c) Prepararam-se mais 2 colunas com 15mL de resina e trataram-se as 3 colunas como em b) para a saturação da resina com urânio. Em vista do comportamento do nitrato de urânio em resinas aniônicas <sup>(3)</sup>, eluiu-se o urânio com  $\text{HNO}_3$  0,5N nas seguintes condições :

Coluna A - sem tratamento prévio da resina

Coluna B - percolação prévia de 200mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,2M

Coluna C - percolação prévia de 400mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,2M

Em todos os experimentos a vazão foi de 2mL/min. Nos 3 casos recolheu-se o eluido em frações de 20mL e determinou-se o urânio em todas elas. Obtiveram-se as curvas registradas na Figura 2.

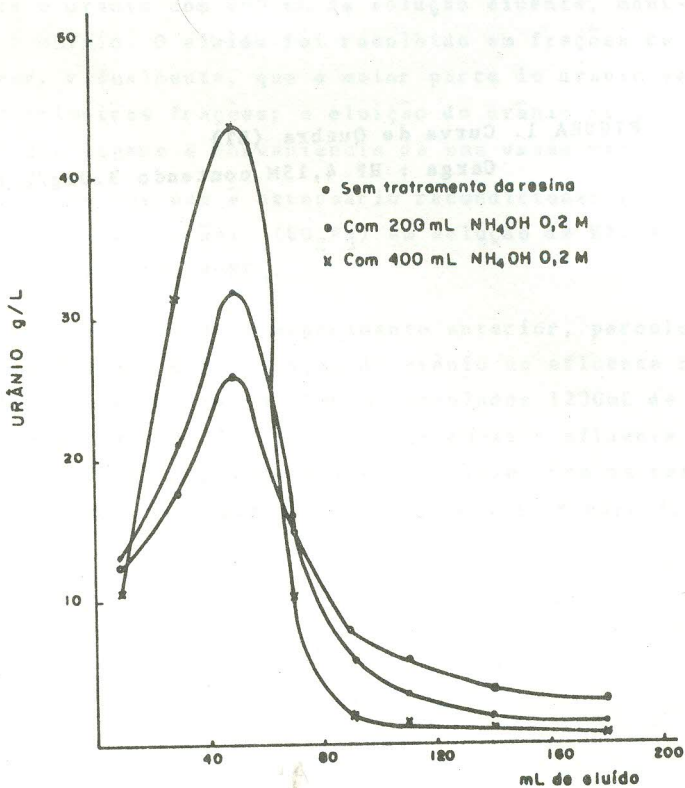


FIGURA 2. Curvas de eluição do urânio retido em resina aniônica

## 3) Ensaio com um sistema de 3 colunas

- a) Usaram-se as 3 colunas, A, B e C, contendo cada uma 15mL de resina, ligadas em sêrie, conforme a Figura 3.

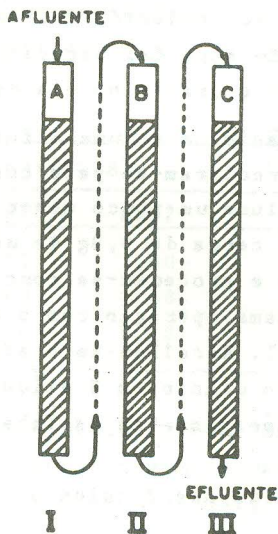


FIGURA 3 - Sistema de 3 colunas,  
ligadas em sêrie

A coluna A ocupou inicialmente a posição I (primeira a ser carregada com urânio), depois a coluna B na posição II e finalmente a coluna C na posição III.

Percolaram-se 1200mL de amostra I (3,7g de U) pelo conjunto ABC com uma vazão de 2 mL/min. O efluente foi recolhido para a determinação de urânio.

A coluna A foi separada do conjunto, foi lavada com água e 400 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,2M. Em seguida, percolaram-se 200mL de  $\text{HNO}_3$  0,5M e determinou-se o urânio no eluido.

Depois da eluição do urânio, a coluna A foi ligada ao conjunto na posição III e percolaram-se pelo conjunto BCA 900mL da amostra. Usou-se um volume um pouco menor porque as colunas B e C já devem conter cerca de 0,9g de urânio. Desligou-se a coluna B do conjunto e procedeu-se como foi feito com a coluna A. Repetiu-se a mesma operação com o conjunto CAB também com 900mL de amostra I. Recolheu-se o efluente total da operação e determinou-se o urânio em 3 alíquotas. Os resultados obtidos nessas operações constam da Tabela 1.

TABELA 1 . Urânio retido nas 3 colunas ligadas em série

Coluna	U	
	retido (g)	no efluente (g/L)
A	2,73	0,17
B	2,82	0,20
C	2,68	0,19

- b) Com o sistema ABC de colunas, repetiu-se a primeira etapa do experimento anterior com a finalidade de verificar como o urânio se distribui pelas 3 colunas e no efluente. Depois de percolados 1100mL de amostra I, recolheu-se o efluente e lavaram-se, separadamente, as 3 colunas com 30mL de água cada uma.

Eluiu-se o urânio de cada coluna e determinou-se o urânio em cada solução obtida.

Esse experimento foi feito duas vezes e os resultados são apresentados na Tabela 2.

TABELA 2 . Distribuição de urânio num sistema de 3 colunas ligadas em série  
U total percolado : 3,4g

Coluna	U retido(g)		U no efluente total(g)	
	Exp1	Exp2	Exp1	Exp2
A	2,52	2,60	0,23	0,21
B	0,60	0,48	-	-
C	0,16	0,18	-	-

- c) Repetiu-se o experimento b) com 350mL da amostra II. Para tentar reduzir a porcentagem de urânio perdida no efluente, adicionaram-se 0,5mL de água oxigenada 130 volume à amostra antes da percolação.

A distribuição de urânio, neste caso, está relacionada na Tabela 3.

#### 4) Separação de cátions

O efluente do processo é HF de 2 a 4,5M com várias impurezas a saber : Si, Fe, Cu e pequena parte do urânio original.

Numa tentativa para a purificação do HF, passou-se o efluente da resina aniônica numa resina catiônica R-H. Verificou-se que o cobre é totalmente retido e também parte do urânio (~ 60 mg/L).

TABELA 3 .Distribuição de U em 3 colunas ligadas em série, quando se satura a 1.<sup>a</sup> coluna (A) em Urânio.

Coluna	U retido(g)
A	2,79
B	1,02
C	0,12
Efluente(*)	0,16

(\*) A concentração de urânio no efluente é de 50mg/mL.

5) Outros experimentos

Fizeram-se experimentos adicionais com as seguintes amostras :

Solução de HF 4,12 M com 9,85g U/L

Solução de HF 2,58 M com 30,2 g/L

Os resultados, desde que seja mantida a quantidade de urânio percolada (~ 3,5g) e a mesma vazão, reproduzem com boa aproximação os valores obtidos com as amostras anteriores.

A seqüência de operações no sistema é a seguinte :

- a) Percolação de 700L de filtrado do UF<sub>4</sub> (vazão : 30L/h; tempo - 23h)
- b) Percolação de 60L de água (vazão: 60L/h; tempo: 1h)
- c) Percolação de 800L de NH<sub>4</sub>OH 0,2M (vazão : 60L/h; tempo:14h)
- d) Percolação de 80L de HNO<sub>3</sub> 0,5M (vazão: 30L/h, tempo: ~3h)
- e) Percolação de 60L de água (vazão: 60L/h, tempo: 1h)
- f) Coleta das soluções obtidas em d) e e) que contém o nitrato de urânio que segue para a fase de purificação.
- g) Volta da coluna praticamente esgotada para a posição III do sistema e reinício das operações.

Deve-se observar que cerca de 25% do U percolado (~ 1,8kg) permaneceram no sistema. No 2º ciclo de operações e ciclos subseqüentes, deve-se percolar um volume que contenha cerca de 5,2 kg de urânio. É necessário, portanto, conhecer a concentração de urânio na solução que vai ser percolada.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. A.R. de Aquino - Obtenção de tetrafluoreto de urânio por via aquosa a partir do dióxido - Dissertação de Mestrado, 1988.
2. J.P.Faris - Anal. Chem. 32 (1960) 520
3. J.P. Faris, R.F. Buchanan - Anal. Chem. 36 (1964) 1157
4. Tanaev and Savchenko - Apud Gmelin Handbuch, Heidelberg, 1980, 46.

## DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Os experimentos permitiram concluir que há boa retenção do  $\text{UO}_2\text{F}_3^-$  pela resina aniônica, sendo que a saturação se obtém com cerca de 170 mg U/mL de resina úmida.

Mostrou-se também que um sistema de 3 colunas iguais, ligadas em série, é suficiente para reter todo o U percolado, mesmo que a primeira coluna tenha sido saturada com urânio. As curvas de eluição na Figura 2 mostram a conveniência de se precipitar o urânio nos grãos de resina com hidróxido de amônio diluído, antes da eluição com ácido nítrico 0,5M. O urânio que passa para o efluente, cerca de 200 mg/L, é provavelmente U IV, proveniente da solubilidade do  $\text{UF}_4$  em HF 2,0 a 4,5M<sup>(4)</sup>. Uma oxidação com água oxigenada, adicionada à solução antes de ser percolada pela resina, permite reduzir a concentração de urânio no efluente.

Este procedimento, porém, deve ser evitado no caso de se reciclar o HF no processo, porque a água oxigenada vai aumentar a concentração de  $\text{UO}_2\text{F}_3^-$  no filtrado do  $\text{UF}_4$ .

Observou-se também que, nas operações de carga e eluição o fluxo deve ser mantido em cerca de  $2,15\text{mL min}^{-1}\text{ cm}^{-2}$ .

Aplicando os resultados obtidos para projetar um sistema de colunas, anexo ao processo de produção de  $\text{UF}_4$ , deve-se considerar que, em cada batelada, resultam cerca de 700 L de filtrado do  $\text{UF}_4$ . Admitindo que esse filtrado tenha, em média, 10g U/L (7 Kg/U), deve-se calcular que 70 a 75% são retidos na primeira coluna para a sua saturação. O volume da resina deve ser então suficiente para reter 5,2 kg de urânio, isto é, são necessários 30 L de resina. As dimensões de cada coluna podem ser : 16cm de diâmetro e 160cm de altura.