



22 a 27 de abril de 1990

ANAIS - PROCEEDINGS

OBTENÇÃO DE TETRAFLUORETO DE URÂNIO POR VIA AQUOSA A PARTIR DO DIÓXIDO

Afonso Rodrigues de Aquino
 Alcídio Abrão
 Departamento de Engenharia Química
 Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
 Comissão Nacional de Energia Nuclear - CNEN/SP

SUMÁRIO

Neste trabalho estudou-se a obtenção de tetrafluoreto de urânio por via aquosa, a partir de dióxido de urânio, usando-se solução de ácido fluorídrico. A partir dos dados obtidos em escala laboratorial construiu-se uma unidade piloto, atualmente em operação no IPEN, onde também foram realizados experimentos. O tempo de reação, a temperatura de operação, o excesso de ácido e a relação do volume de líquido (solução de ácido fluorídrico) com o volume de sólido (dióxido de urânio) foram os parâmetros estudados para se obter um produto com as seguintes características: - densidade maior que 1 g/cm^3 , - taxa de conversão maior que 96%, - teor de água igual a 0,2%, que habilitam ao uso na obtenção de hexafluoreto de urânio ou na redução por magnésiotermia.

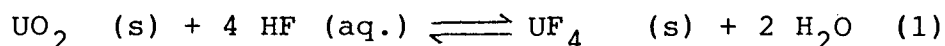
THE PREPARATION OF URANIUM TETRAFLUORIDE FROM DE DIOXIDE BY AQUEOUS WAY.

ABSTRACT

This paper describes the study for the wet way obtention of uranium tetrafluoride by the reaction of hydrofluoric acid and powder uranium dioxide. With the results obtained at laboratory scale a pilot plant was planned and erected. It is presently in operation for experimental data acquisition. Time of reaction, temperature, excess of reagents and the hydrofluoric acid / uranium dioxide ratio were the main parameters studied to obtain a product with the following characteristics: - density greater than 1 g/cm^3 , - conversion rate greater than 96%, - water content equal to 0,2%, that allows its application to hexafluoride conversion or to magnesiothermic process.

I- INTRODUÇÃO

A transformação do concentrado de urânio em urânio metálico ou hexafluoreto de urânio compreende três tipos distintos de operação. Primeiro o urânio é separado das impurezas às quais está associado. O urânio purificado é então transformado em um composto intermediário, apropriado tanto para a produção do metal como do hexafluoreto de urânio. Este intermediário é o tetrafluoreto de urânio do qual é então obtido o produto final desejado (1,2,3,4,5,6,11). A obtenção do tetrafluoreto de urânio pode ser levada a efeito por diversos processos que são divididos em dois grupos, ou seja, via seca e via aquosa (3,4,5,7,9,10). Os primeiros trabalhos para obtenção de UF_4 foram realizadas por via aquosa (7,8) no final de século XIX e tiveram preponderância, do ponto de vista industrial, até meados deste século. Com o desenvolvimento dos processos por via seca, aqueles por via aquosa foram abandonados por apresentarem dificuldades de filtração, lavagem e secagem (7,9). Embora abandonados, os processos por via aquosa nunca deixaram de interessar aos pesquisadores pela sua simplicidade e segurança. O trabalho aqui relatado descreve a obtenção de tetrafluoreto de urânio por via úmida. O principal objetivo deste trabalho é o estabelecimento de parâmetros reproduzíveis e otimizados para a obtenção de UF_4 por via aquosa, segundo a equação :



com boas condições de filtrabilidade, lavagem e secagem e que se preste para a fabricação de urânio metálico e de hexafluoreto de urânio. É desejável que o tetrafluoreto tenha densidade $> 1 \text{ g/cm}^3$, apresente boa qualidade química limitada pelo teor de urânio - VI e de impurezas. Pelo fato de o UF_4 ser obtido em batelada e visando a industrialização do processo, uma boa condição de filtração foi definida como aquela que pudesse ser executada em intervalo de tempo menor que o utilizado para obtenção do produto. O tempo de filtração aqui inclui a separação do produto e sua lavagem. Uma boa condição de secagem foi definida como aquela que realizada em temperatura que não houvesse oxidação significativa do produto reduzisse o teor de água aos níveis equivalentes ao processo por via seca em uso no IPEN.

II. EXPERIMENTAL

a) Equipamento :

Um diagrama esquemático do equipamento utilizado é mostrado na figura nº 1.

b) Matéria prima e reagentes.

Foi usado um UO_2 com as seguintes características :

teor total do urânio	=	88% em U
teor em UIV	=	87%
densidade solta	=	3,6 g/cm^3
densidade batida	=	4,4 g/cm^3
relação O/U	=	2,02

Granulometria (malha)	%
... < 45	1,5 ± 0,1
> 45 < 80	11,4 ± 0,6
> 80 < 130	25,1 ± 1,3
>150 < 200	20,3 ± 1,0
>200 < 325	29,8 ± 1,5
>325 ...	11,9 ± 0,6

Pureza Espectrográfica do Dióxido de Urânio

Elemento	Teor (ppm)	Elemento	Teor (ppm)
Cd	- < 0,1	Mn	- < 2
B	- < 0,1	Mg	- ~ 10
P	- < 55	Pb	- < 1
Fe	- < 14	Sn	- < 1
Cr	- < 5	Bi	- < 2
Ni	- < 4	V	- < 3
Mo	- < 2	Cu	- ~ 1,4
Zn	- < 10	Ba	- < 1
Si	- < 6	Co	- < 10
Al	- < 14		

Foram usadas soluções de HF a 45% de grau técnico. As características do ácido são as seguintes :

Teor mínimo de HF	:	45%
Teor máximo de dióxido de enxofre	:	0,15%
teor máximo de ácido sulfúrico	:	0,05%
teor máximo de ácido fluorsilícico	:	0,05%

PROCEDIMENTO

1. ESTUDO DAS VARIÁVEIS EXPERIMENTAIS PARA A TRANSFORMAÇÃO DE UO_2 EM UF_4 .

Como o trabalho visou desde o começo a obtenção de UF_4 com requisitos de qualidade para a fabricação de U e UF_6 , as variáveis dependentes de interesse foram :

- taxa de conversão
- filtrabilidade
- secabilidade
- densidade
- fluidez

Na tentativa de se obter UF_4 compatível com a fabricação de U a UF_6 os seguintes parâmetros foram estudados :

- tempo de reação e excesso de HF
- temperatura de reação
- relação de fases
- aglutinação de partículas
- temperatura de secagem

1.1. TEMPO DE REAÇÃO

Foram efetuados estudos que visavam estabelecer a relação entre o excesso de HF versus grau de conversão do UO_2 para diferentes tempos de reação. Na figura nº 2 resumem-se os resultados obtidos, onde foram estudadas a porcentagem de UF_4 no produto variando o excesso de HF em tempos de reação diferentes.

1.2. TEMPERATURA DE REAÇÃO

A partir dos primeiros experimentos observou-se que a densidade do produto era função da temperatura, como era de se prever (tabela I). O aumento na densidade acarretou um aumento no tempo de filtração, de 6 horas para aproximadamente 9 horas de duração. Uma melhor visualização da diminuição no tempo de filtração pode ser obtida com as curvas de sedimentação para diferentes temperaturas de reação, mostradas na figura 3.

1.3. RELAÇÃO DE FASES

Fez-se um plano de estudos para se conhecer a taxa de conversão do UO_2 a UF_4 em função da relação entre os volumes das fases líquidas (ácido fluorídrico) e sólidas (UO_2), inicialmente adicionados no reator, a relação molar F/U e a densidade do UF_4 . Nas tabelas II e III observam-se os resultados obtidos nos estudos das relações de fase em escala laboratorial e piloto, respectivamente.

1.4. AGLUTINAÇÃO DE PARTÍCULAS

Na tentativa de aumentar a densidade final do produto e diminuir o tempo de filtração, foram realizados alguns experimentos usando aglutinantes. Os resultados não mostraram melhora alguma nas densidades finais do produto, mas a filtração apresentou ligeiras melhoras, diminuindo o tempo de filtração, incluindo as lavagens, de 6 para 5 horas, independente das formas de adição e do tipo de aglutinante.

1.5. TEMPERATURA DE SECAGEM

Estudou-se em laboratório a secagem do UF_4 em estufa a $220^\circ C$ ($\pm 10^\circ C$), $250^\circ C$ ($\pm 10^\circ C$) e $320^\circ C$ ($\pm 20^\circ C$). As amostras foram colocadas em bandejas de 40 cm x 30 cm x 2,5 cm durante 8 horas e os resultados obtidos são apresentados na tabela IV. Estudou-se também a secagem do UF_4 em forno de microondas. Foram preparadas 11 amostras em que se procurou variar o tempo de secagem, a altura da amostra, a umidade inicial e a localização no forno, conforme se pode observar pela tabela V.

CONCLUSÕES

Mostrou-se neste trabalho que é perfeitamente viável a preparação de UF_4 , por via aquosa, com os requisitos necessários para atender a fabricação de urânio metálico e/ou hexafluoreto de urânio. É evidente que o processo possui vantagens em relação aos outros e pode-se destacar :

- . O UF_4 pode ser obtido usando-se equipamentos simples, de custos razoavelmente baixos e de fácil aquisição no comércio local.
- . O UF_4 pode ser obtido em condições mais seguras para os operadores, visto as soluções de ácido fluorídrico são potencialmente menos perigosas que o fluoreto de hidrogênio (gás).
- . O UF_4 pode ser obtido com densidade aceitável sem necessidade de aquecimento, o que é bastante para diferenciar este processo dos outros por via aquosa.

O teor de água, que pode ser reduzido em estufas com atmosfera controlada, não representa uma restrição para fabricação de UF_6 ou do urânio metálico. O trabalho cria perspectivas para a aplicação de forno de microondas na secagem do UF_4 . Para o processo via aquosa várias possibilidades de obtenção do UF_4 foram levantadas neste trabalho, ressaltando-se que o processo frio/quente não deve ser descartado e deverá ser melhor explorado. O presente trabalho permitiu a aquisição de dados suficientes para projetar, instalar e operar uma unidade em escala piloto, para preparação de UF_4 por via aquosa, a partir de UO_2 em processo descontinuo. As melhores condições para obtenção de UF_4 por via aquosa recomendadas neste trabalho são :

Relação F/U = 10

$V_1/V_S = 20$ para cargas até 1 kg

$V_1/V_S = 21 - 12$ para cargas de 10 a 100 kg

Tempo de reação = 6 horas

Temperatura de Operação = 30 - 40°C

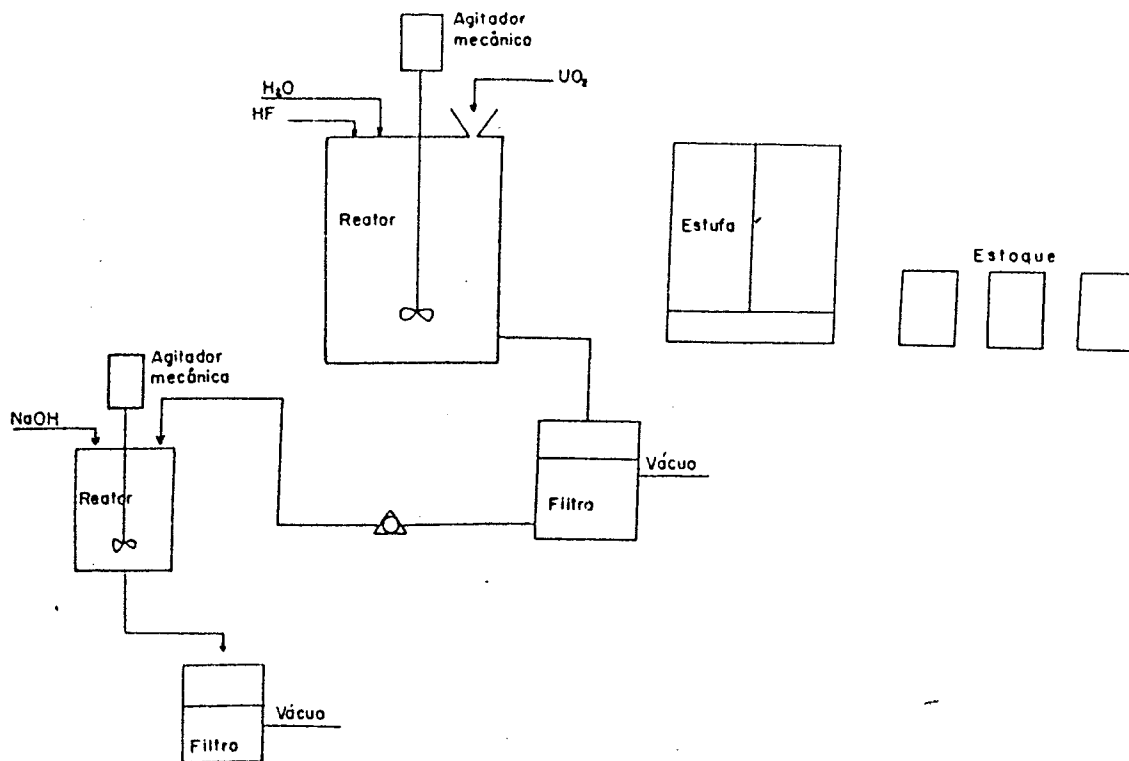


FIGURA 1 : UNIDADE PILOTO PARA OBTENÇÃO DE UF_4

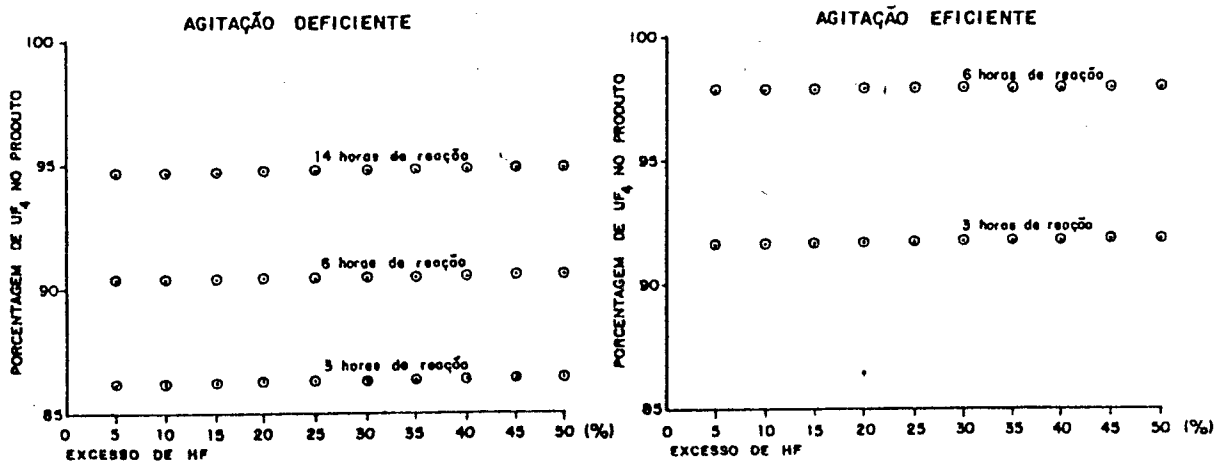


FIGURA 2 : EXCESSO DE ÁCIDO VERSUS GRAU DE CONVERSÃO

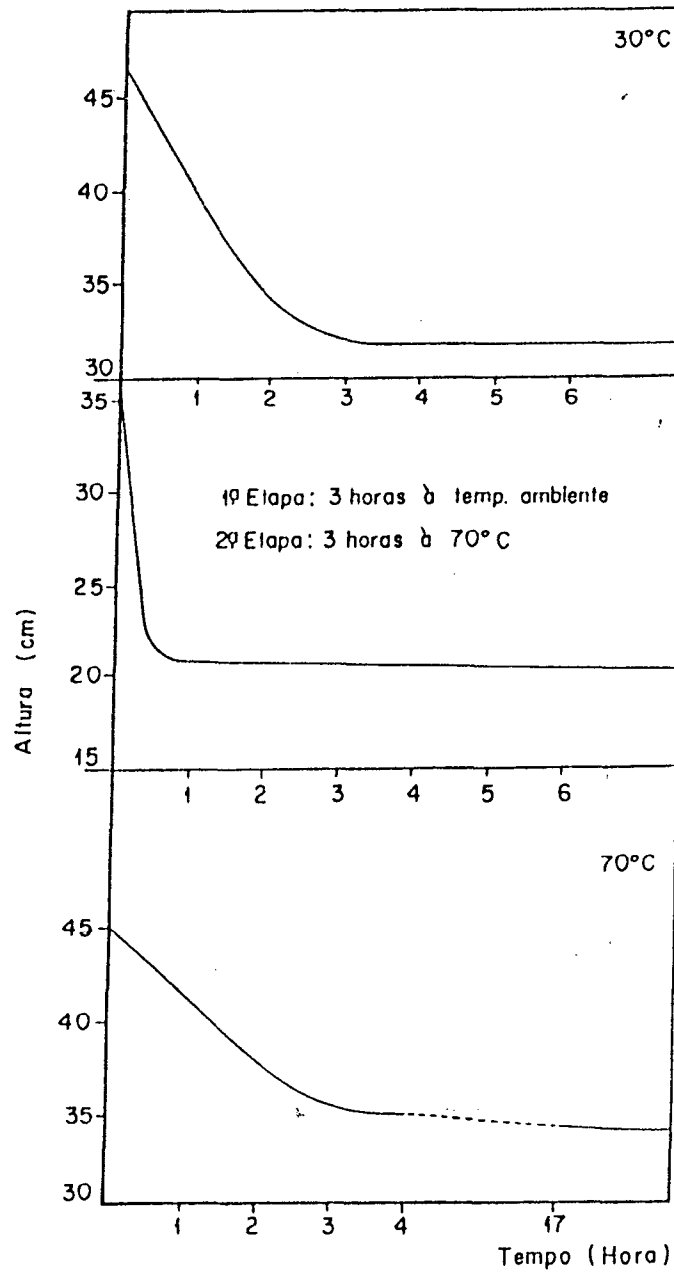


FIGURA 3 : CURVA DE SEDIMENTAÇÃO
..... INTERVALO SEM LEITURA

1a. Etapa 3 horas (°C)	2a. Etapa 3 horas (°C)	Tempo de Filtração (hora)	Densidade Solta (g/cm ³)	Densidade Batida (g/cm ³)
30 - 40 *	30 - 40 *	6	0,45	0,65
70	70	9	1,15	1,55
70	30 - 40 *	9	0,90	1,20
30 - 40 *	70	1	1,05	1,20

TABELA I - TEMPERATURA DE REAÇÃO VERSUS TEMPO DE FILTRAÇÃO

Vl/Vs (L _{HF} /L _{UO₂})	120	71	28	60	37	18	25	20
F/U (mol/mol)	13	24	10	6	27	13	27	10
ds (g/cm ³)	0,4	0,4	0,4	0,9	1,1	1,2	1,4	1,4
db (g/cm ³)	0,6	0,6	0,6	1,5	1,5	1,6	1,7	2,0
HF (% massa)	3	5	12	6	9	19	13	17
UF ₄ no produto (%)	97	98	98	98	97	98	98	98

TABELA II - ESCALA LABORATORIAL

Vl/Vs (L _{HF} /L _{UO₂})	21	17	13	12
F/U (mol/mol)	10	10	10	10
ds (g/cm ³)	1,7	1,6	1,8	1,7
db (g/cm ³)	2,6	2,7	2,6	2,8
HF (% massa)	16	20	26	28
UO ₂ (kg)	10	40	80	100
UF ₄ no produto (%)	97	98	98	98

TABELA III - ESCALA PILOTO

Amostra (Nº)	Temperatura de Secagem	Produto Final			
		% H ₂ O	% UF ₄	% UO ₂	% UO ₂ F ₂
1	250ºC	0,35	98,65	0,23	1,06
	250ºC	0,97	83,65	0,33	16,30
2	250ºC	0,59	97,20	0,26	0,81
	350ºC	0,95	88,77	0,22	12,30
3	220ºC	0,72	98,38	0,22	0,39

TABELA IV - SECAGEM DE UF₄

Amostra (nº)	Tempo de Secagem (hora)	Altura da Amostra (cm)	Localização no Forno	Umidade	
				Inicial (%)	Final (%)
1	2	2	Porta	0,6	0,46
2	2	2	Fundo	0,6	0,38
3	2	1	Porta	0,6	0,27
4	2	1	Fundo	0,6	0,25
5	1	2	Porta	0,6	0,42
6	1	2	Fundo	0,6	0,40
7	1	1	Porta	0,6	0,30
8	1	1	Fundo	0,6	0,22
9	0,5	0,5	Meio	0,6	0,45
10	0,5	0,5	Meio	50,0	0,37
11	1,25	1,5	Meio	42,5	0,30

TABELA V - SECAGEM EM FORNO DE MICROONDAS

BIBLIOGRÁFIA

1. COLLÉE, R. Materiaux de centrales nucleaires. Liège, Technique et Documentation, 1972.
2. CUSSIÓL, A.F. Tecnologia para a preparação de tetrafluoreto de urânio. Fluoretação de UO_2 obtido a partir de diuranato de amônio. São Paulo, 1974. (Dissertação de mestrado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo).
3. GALKIN, N.P.; SUDARIKOV, B.N.; VERYATIN, U.D.; SHISHOV, Yu. D.; MAIOROV, A.A. Technology of uranium. Jerusalem, Israel Program for Scientific Translations, 1966. cap.11.
4. GMELIN, L. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. 8.ed. Berlin, Springer-Verlag, 1980. C - 8.
5. HARRINGTON, C.D. & RUEHLE, E. Uranium production technology. New Jersey, Van Nostrand, 1969.
6. INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES ET TECHNIQUES NUCLÉAIRES. Gênie atomique. Tome 5: Élaboration des matériaux nucléaires de base. Élaboration et utilisations des éléments artificiels. Paris, Universitaires de France, 1965.
7. KATZ, J.J. & RABINOWITCH, E. The chemistry of uranium. Part 1. The elements, its binary and related compounds. New York, McGraw-Hill, 1951.
8. MELLOR, J.W. A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry. London, Longmans, 1932. v.12.
9. PASCAL, P., ed. Nouveau traité de chimie minérale. Tome XV: Uranium et transuraniens. Premier fascicule: Uranium. Paris, Masson, 1960.
10. PASCAL, P., ed. Nouveau traité de chimie minérale. Tome XV: Uranium et transuraniens. Deuxième fascicule: Combinaisons de l'uranium. Paris, Masson, 1961.
11. PASCAL, P., ed. Nouveau traité de chimie minérale. Tome XV: Uranium et transuraniens. Quatrième fascicule: Uranium (compléments). Paris, Masson, 1967.