

RECUPERAÇÃO DE URÂNIO DO REJEITO GERADO NA UNIDADE DE PRODUÇÃO DE UF₄ DO IPEN-CNEN/SP

Elaine Arantes Jardim Martins, Afonso Rodrigues de Aquino e Adriana Ciolette

IPEN-CNEN/SP
Caixa Postal 11049
05422-970, São Paulo, SP, Brasil
e-mail: elaine@.net.ipen.br

RESUMO

Neste trabalho é apresentado o estudo e desenvolvimento de processo químico para a recuperação do urânio contido nas misturas geradas em algumas operações do reator, tipo leito móvel, para fabricação de tetrafluoreto de urânio, do setor de conversão do concentrado de urânio do IPEN-CNEN/SP. As misturas são originadas nas operações em que o equilíbrio térmico e/ou químico da unidade piloto de produção de UF₄ não é atingido. Em razão da falta de equilíbrio as misturas contém UO₃, UO₂, UO₂F₂ e UF₄ nas mais diferentes proporções, com uma concentração média de 75% em urânio. O processo químico desenvolvido nos laboratórios do IPEN pode ser dividido em duas etapas: A primeira etapa consiste na redução de todo U-VI, presente nas misturas, para U-IV, e a segunda na fluoretação dos óxidos reduzidos.

O agente redutor usado foi o cloreto estânico e o agente de fluoretação foi o ácido fluorídrico. A densidade final do UF₄ produzido foi controlada com o aquecimento da mistura reacional.

INTRODUÇÃO

As unidades piloto do IPEN-CNEN/SP geram uma grande quantidade de rejeitos os quais necessitam ser recuperados, quer pela economia que estes oferecem transformando-se em matéria-prima, quer pelo risco e custo que representam a sua estocagem.

Durante as operações da unidade piloto de conversão do UO₃ a UF₄, da usina de processamento de urânio, foram gerados vários resíduos os quais possuem concentração média, de 75% de urânio pureza grau nuclear e composição química variável dos seguintes compostos: UO₂, UO₃, UO₂F₂ e UF₄ [1].

O reaproveitamento do urânio foi conseguido com o desenvolvimento de processo químico de redução e fluoretação.

Este trabalho visa o reaproveitamento de urânio contido nos rejeitos gerados nas unidades-piloto de produção e purificação de urânio, bem como a minimização de resíduos estocados.

Descrição do Material em Estoque a ser Tratado. Os rejeitos M - 1, M - 2 e M - 3 são constituídos basicamente de UO₂, UO₂F₂, UF₄ e UO₃ [2] A composição real de cada rejeito é apresentada a seguir:

M - 1 : UO₂ 50% + UF₄ e traços de UO₃.
UF₄ = 25 a 40%
UO₂ = 50 a 75%
UO₂F₂ = 1 a 50%

M - 2 : UF₄ 50% + UO₂ ou não.
UF₄ = 50 a 70%
UO₂ = 0,1 a 40%
UO₂F₂ = 5 a 30%

M - 3 : UO₃ + UO₂ + traços de UO₂F₂.
UF₄ = traços
UO₂ = 20 a 70%
UO₂F₂ = tr. a 2%

As quantidades de cada rejeito encontram-se na Tabela 1.

PARTE EXPERIMENTAL

Amostragem. Devido ao fato de o material utilizado ser extremamente heterogêneo, tornou-se necessária a realização de uma amostragem mais representativa possível dos lotes.

TABELA 1. Relação de Rejeitos Gerados na Unidade de Produção de UF₄.

Nome do Rejeito	% em relação ao UO ₃ consumido	Massa Total de Rejeito (kg)	Massa Total de Urânio (kg)
M - 1	06 %	7.434,80	5.981,70
M - 2	20 %	8.079,60	6.238,70
M - 3	03 %	4.244,00	3.464,56

Para os estudos em escala laboratorial foram utilizados 100g de rejeito por experimento, e foram realizados uma média de vinte experimentos, para cada tipo de rejeito.

Tomando-se como base de amostragem 10% da quantidade de rejeito, tem-se uma amostragem de 1kg da amostra-mãe para cada 100g utilizados. Então, para os vinte experimentos fez-se uma amostragem de aproximadamente 20kg de cada tipo de rejeito. As amostras foram retiradas das barricas em estoque de maneira que representassem da melhor forma todas as fases dos procedimentos realizados na unidade-piloto até o momento.

Exemplos das amostragens realizadas :

	Rejeito M1	Rejeito M2	Rejeito M3
Estoque (kg)	7.435kg	8.080kg	4.244kg
Total de barricas	149	162	85
Massa gerada por 100kg de matéria prima	6kg	20 kg	3 kg
Número de operações para completar 50kg (1 barrica)	8,5	2,5	17
Número de operações correspondente à quantidade de rejeito em estoque	1.264	404	1.415
Intervalo de amostragem em relação ao número de barricas	1kg a cada 7- 8 barricas	1kg a cada 8 barricas	1kg a cada 4 barricas
Intervalo de amostragem em relação às operações realizadas na usina	1kg a cada 64 operações	1kg a cada 20 operações	1kg a cada 72 operações

Após a amostragem dos lotes, o material foi homogeneizado e finalmente utilizado nos experimentos que deram origem a este trabalho.

Procedimento. O método utilizado para tratamento dos rejeitos em questão foi o de dissolução/precipitação do UF₄ via aquosa. Consiste na transformação dos rejeitos em UF₄ por reação com HF aquoso. Neste método utiliza-se o HF na forma dissociada, a qual não implica em maiores riscos como no caso do HF anidro [3].

O urânio-IV presente no rejeito reage diretamente com o HF, formando UF₄. Já o urânio-VI, reage com HF resultando UO₂F₂ o qual não reage prontamente com o HF, necessitando outros recursos como separação e redução [4].

No procedimento adotado, o rejeito é adicionado aos poucos à solução de HF previamente aquecida a aproximadamente 60 - 70 °C sob agitação constante. A seguir é filtrado a vácuo e lavado. A solução resultante da filtração, após várias reciclagens ao processo para reaproveitamento do HF em excesso, pode passar por um tratamento de redução com cloreto estanoso, onde o UO₂F₂ presente é precipitado na forma de UF₄.

A redução pode ser feita diretamente no início da precipitação do UF₄, adicionando-se o agente redutor juntamente com a solução de HF, antes da adição do rejeito. Desta forma, a precipitação ocorre simultaneamente com a redução, resultando em um UF₄ sem outros compostos de urânio, além de um filtrado completamente livre de urânio.

Foram experimentados outros agentes redutores como: sulfato ferroso, cloreto cuproso, cloreto de cromo III, cloreto de titânio III e hipossulfito de sódio. Porém escolheu-se o cloreto estanoso devido ao fato de a reação ter sido quantitativa e este reagir prontamente com a solução de UO₂F₂.

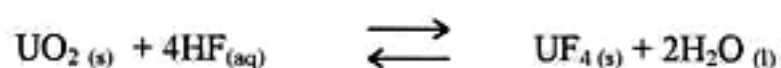
Após o processo de filtração e lavagem, este material é seco a 250 °C, por aproximadamente oito horas.

Este processo é simples e facilmente adaptável à escalas maiores, uma vez que o IPEN possui uma unidade de produção de UF₄ por via aquosa. Embora já tenha sido anteriormente desenvolvido [5], foi preciso adaptá-lo às características dos rejeitos, a fim de definir-se as condições ideais de trabalho.

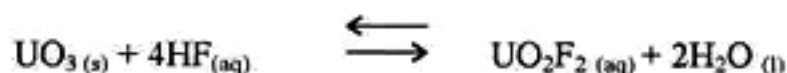
A maior dificuldade neste processo está na filtração a qual foi estudada e otimizada para cada tipo de material, de acordo com informações da literatura sobre como melhorar a filtração e aumentar a densidade do UF₄, simultaneamente [5].

A unidade de produção de UF₄ via aquosa existente no IPEN foi adaptada para tornar possível a realização de um teste em escala semi-industrial.

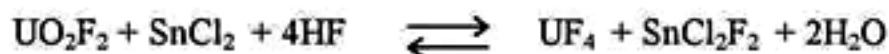
Reações Envolvidas no Processo. A reação principal do processo é a seguinte :



O urânio VI presente na mistura, reage da seguinte forma:



A redução do urânio VI a urânio IV ocorre segundo a reação :



RESULTADOS

Para caracterização do material obtido, foram realizadas as seguintes determinações: Impurezas Metálicas (por Espectrografia de Emissão); teor de U total, UF_4 , UO_2 e UO_2F_2 (por Volumetria); Umidade (por Karl Fischer); Densidade (por Batometria).

Nas tabelas abaixo apresentam-se os valores médios das determinações.

TABELA 2. Composição Química e Densidade.

Determinações	Resultados
Teor de UF_4	97,26%
Teor de UO_2	0,18%
Teor de UO_2F_2	2,75%
Teor de U total	76,03%
Impurezas Metálicas Totais	< 140 $\mu\text{g/g}$
H_2O	1,00%
Densidade Solta	1,15 g/mL
Densidade Batida	1,45 g/mL

TABELA 3. Teor de Impurezas Metálicas.

Determinações	Valores obtidos para UF_4
Fe	50 $\mu\text{g/g}$
Cr	< 10 $\mu\text{g/g}$
Ni	20 $\mu\text{g/g}$
Mo	< 5 $\mu\text{g/g}$
Al	< 10 $\mu\text{g/g}$
Mn	< 5 $\mu\text{g/g}$
Cu	40 $\mu\text{g/g}$

DISCUSSÃO

O UF_4 obtido por este processo foi considerado de boa qualidade química e física como pode ser observado pelos resultados das análises tanto nos experimentos em escala piloto como nos de bancada.

A especificação para o UF_4 ser utilizado na produção de UF_6 é: $\text{UF}_4 > 96\%$ e densidade $\geq 1\text{g/cm}^3$, além da exigência de apresentar no máximo 0,17 moléculas de água ligada, implicando em um material praticamente anidro.

As características do pó obtido nos levam a crer que o mesmo pode ser encaminhado à etapa seguinte do ciclo do combustível, que consiste na produção do UF_6 .

CONCLUSÃO

Neste trabalho foi possível observar que a transformação dos rejeitos em estoque (M1, M2 e M3) em UF_4 por via aquosa é bem simples e perfeitamente viável, além de possuir os requisitos necessários para a fabricação do hexafluoreto de urânio e, conseqüentemente, urânio metálico.

Existe uma grande vantagem em se utilizar o processo via aquosa, que é a segurança do uso de soluções de HF em vez de HF anidro, pois as condições de operação são mais seguras para o operador.

Considerando-se a atual situação econômica, o desenvolvimento rápido de um método eficaz deve levar em conta os custos envolvidos no processo. O valor de 1 lb de U_3O_8 impuro no mercado é US\$20,00, com teor mínimo de urânio igual a 84,8%. O total de urânio em estoque (15.684,96 kg de U) na forma de rejeitos M1, M2 e M3 é de US\$815,461,07 equivalente ao valor do concentrado no mercado internacional ou US\$1,568,496,00 considerando-se o custo do UF_4 a nível de IPEN. Como o urânio contido nos rejeitos M1, M2 e M3 possui uma pureza elevada, estima-se que o valor deste material seja ainda maior. O custo de processo fica em torno de US\$3,00/kgU, sem considerar o custo da mão-de-obra.

Além disso, a possibilidade de transformação de rejeitos em matéria prima por si só já justifica desenvolvimento do processo.

REFERÊNCIAS

- [1] PEREIRA, G. M., *Relatório de Tratamento de Rejeito Fluoretado*. São Paulo, 17/03/1990 (Relatório Interno-MTP).
- [2] SANTOS, I., *Relação de Rejeitos Gerados no IPEN-CNEN/SP*. São Paulo, 29/11/1991-Serviço de Salvaguardas (Relatório Interno).
- [3] *Ácido Fluorídrico*. Manual da Cia. Nitro Química Brasileira, São Paulo.
- [4] KATZ, J. J. and RABINOWITCH, E., *The chemistry of uranium. Part 1. The elements, its binary and related compounds*. New York, Mc Graw Hill, 1951.
- [5] AQUINO, A. R., *Obtenção de tetrafluoreto de urânio por via aquosa a partir do dióxido*, São Paulo, 1988 (Dissertação de Mestrado, IPEN).

ABSTRACT

This paper presents the study of chemical process development to recover uranium of the wastes in the Uranium Conversion Sector of the IPEN-CNEN/SP.

These wastes are originated in operations in which the thermal or chemical equilibrium of the UF_4 production have not been reached and contained UO_3 , UO_2 , UO_2F_2 and UF_4 in different proportions with uranium concentration of 75%.

The chemical process developed at IPEN was divided in two stages:

- Reduction of U (VI) presents in the wastes to U (IV).
- Reaction of the reduced uranium with HF.

The reducing agent used was $SnCl_2$, and the final density of the UF_4 obtained was controlled by the reaction temperature.