

REUTILIZAÇÃO DO FLUORETO DE AMÔNIO GERADO NA RECONVERSÃO DO HEXAFLUORETO DE URÂNIO

J.B., Silva Neto¹, E.F., Urano de Carvalho^{1,3}, M., Durazzo^{1,3}, e H.G., Riella^{2,3}

¹ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP)
Av. Professor Lineu Prestes 2242
05508-000 São Paulo, SP

jbsneto@ipen.br

² Universidade Federal de Santa Catarina – Florianópolis, SC

³ Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Reatores
Inovadores-INCT

RESUMO

Atualmente no Centro do Combustível Nuclear do IPEN/CNEN – SP fabrica-se combustível com alta concentração de urânio, mais especificamente de siliceto de urânio (U_3Si_2), para atender a demanda do reator IEA-R1m. Os processos de Reconversão do Hexafluoreto de Urânio (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-TCAU, diuranato de amônio - DUA e o tetrafluoreto de urânio - UF_4 . Descreve-se neste trabalho um procedimento para obtenção de tetrafluoreto de urânio (UF_4), por via seca, utilizando-se como matéria-prima o filtrado gerado na preparação do tricarbonato de amônio e urânio (TCAU). O filtrado consiste principalmente de uma solução contendo altas concentrações dos íons amônio (NH_4^+), fluoreto (F^-), carbonato (CO_3^{--}) e baixa concentração de urânio. O processo descrito visa principalmente à recuperação do NH_4F e do urânio, como UF_4 , por meio da cristalização do bifluoreto de amônio (NH_4HF_2) e em uma etapa posterior, a adição deste ao UO_2 , ocorrendo a fluoretação e decomposição. O UF_4 obtido será posteriormente diluído no lote de UF_4 via aquosa produzido no IPEN/CNEN-SP.

Palavras-chave: efluentes fluoretados, reconversão, tetrafluoreto de urânio.

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. Considerando-se a importância social e estratégica da produção de radiofármacos no país, decidiu-se aumentar a potência do reator IEA-R1 de 2 para 5 MW e alterar o ritmo de operação para 100 horas contínuas por semana, criando-se condições para produção de

importante impacto social, a do molibdênio-99, matéria-prima para a obtenção do tecnécio-99m. Este contexto implicou na necessidade da ampliação da atual capacidade de produção de elementos combustíveis com a implantação de uma nova unidade de produção no Centro do Combustível Nuclear.

No Centro de Combustível Nuclear – CCN, do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, os processos de reconversão do UF₆ adotados para a produção de elementos combustíveis consistem na obtenção de U₃O₈ e/ou U₃Si₂ através de rotas de preparação de compostos intermediários dentre eles o tricarbonato de amônio-TCAU, diuranato de amônio - DUA e o tetrafluoreto de urânio - UF₄. Em todas as rotas adotadas geram-se efluentes líquidos.

Este trabalho é um processo químico alternativo⁽¹⁾ que visa à obtenção de UF₄ utilizando como matéria prima o efluente fluoretado gerado nos processos de reconversão do UF₆, especificamente o efluente proveniente da obtenção de TCAU.

MATERIAIS E MÉTODOS

Matéria-prima

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



Na unidade de obtenção de TCAU gera-se um efluente que consiste de uma solução de fluoreto de amônio (NH₄F) com alta concentração de CO₃²⁻, NH₄⁺, F⁻ e urânio em torno de 300 mg.L⁻¹. Este é tratado através da reação do urânio com peróxido de hidrogênio obtendo-se o composto amonioperoxidofluorurato, APOFU⁽²⁾. O efluente obtido, matéria prima utilizada neste trabalho, apresenta teor de urânio, amônia e fluoretos que não nos permite liberar para o meio ambiente.

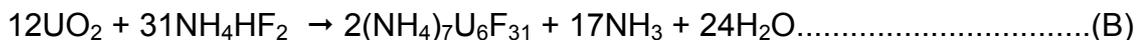
Cristalização do bifluoreto de amônio

A solução fluoretada (NH₄F) passou por um processo de concentração sob aquecimento a 95^oC, até aproximadamente 25% do volume inicial, obtendo-se após o resfriamento, a cristalização do NH₄HF₂ (bifluoreto de amônio).

Fluoretação do dióxido de urânio

Experimentos foram realizados, utilizando-se como materiais de partida o NH₄HF₂ e dióxido de urânio (UO₂). Fixou-se a temperatura em 150^oC, um pouco maior do que a temperatura de fusão do NH₄HF₂⁽³⁾ que é de 124,6^oC, ou seja,

suficiente para que a reação ocorra e a água formada seja facilmente liberada, evitando ao máximo a formação do UO_2F_2 , porém, variou-se o tempo entre 2 e 24 horas. O processo baseia-se na seguinte reação:



Decomposição à Tetrafluoreto de urânio

Foram estudados a temperatura de 400 e de 500°C e o tempo entre 2 e 36 horas, fazendo o uso de atmosfera de argônio grau analítico 5.0. O processo se dá de acordo com a reação a seguir:



RESULTADOS E DISCUSSÕES

Caracterização química do efluente fluoretado

O efluente utilizado neste trabalho foi caracterizado quimicamente e os resultados foram apresentados na Tab. 1.

Tabela 1 - Composição do filtrado utilizado.

| Íon | Concentração |
|-------------------------------------|-------------------------|
| U^{+6} | 2.03 mg.L ⁻¹ |
| NH_4^+ | 80.1 g.L ⁻¹ |
| F^- | 110 g.L ⁻¹ |
| $\text{CO}_3^{--} + \text{HCO}_3^-$ | 0.34 g.L ⁻¹ |

O resultado confirmou a grande concentração de amônia e fluoretos, e mesmo em relação à concentração de urânio, encontrou-se valores maiores que o máximo admissível pelo CONAMA⁽⁴⁾, para descarte.

Cristalização do NH_4HF_2

O NH_4HF_2 obtido foi caracterizado por difração de raios X, conforme Fig. 1. A cristalização do composto NH_4HF_2 foi comprovada pela ficha JCPDS 12-0302 do catálogo da *Powder Diffraction File*⁽⁵⁾, e apesar da presença em pequena quantidade de fluoreto de amônio (NH_4F), este é tão eficiente quanto o bifluoreto em relação a fluoretação.

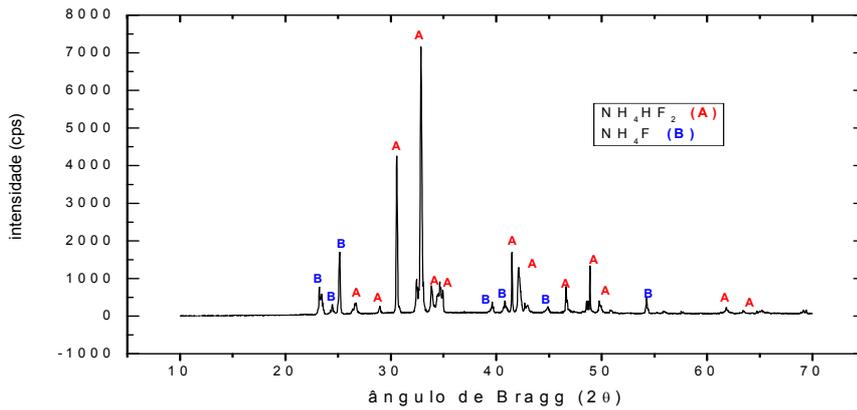


Figura 1 – Difratoograma de raios x do NH_4HF_2 obtido do processamento do filtrado

Fluoretação

Após ensaios de fluoretação foram retiradas amostras para análise de difração de raios X. O composto obtido após a fluoretação foi caracterizado como $(\text{NH}_4)_7\text{U}_6\text{F}_{31}$, equivalente à ficha JCPDS 16-756 do catálogo da *Powder Diffraction File*⁽⁵⁾. O difratograma de raios x é apresentado na Fig. 2.

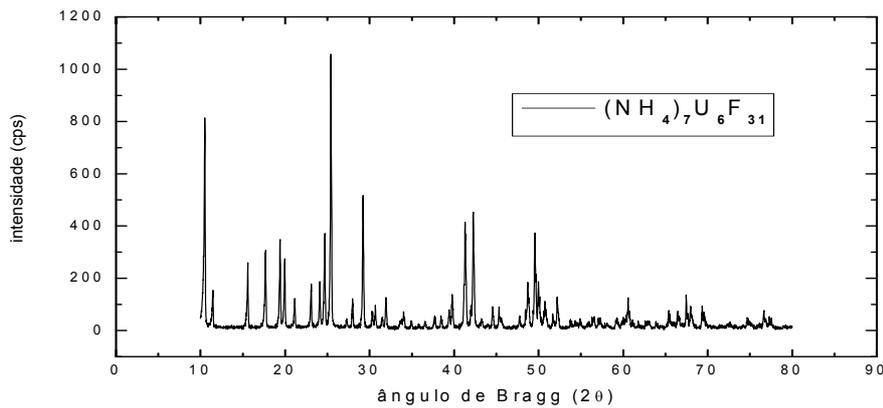


Figura 2 – Difratoograma de raios x, típico do $(\text{NH}_4)_7\text{U}_6\text{F}_{31}$ obtido após a fluoretação.

Decomposição

Testes com o objetivo de verificar o menor tempo necessário para a fluoretação do UO_2 foram realizados. Os resultados são demonstrados na Fig. 3:

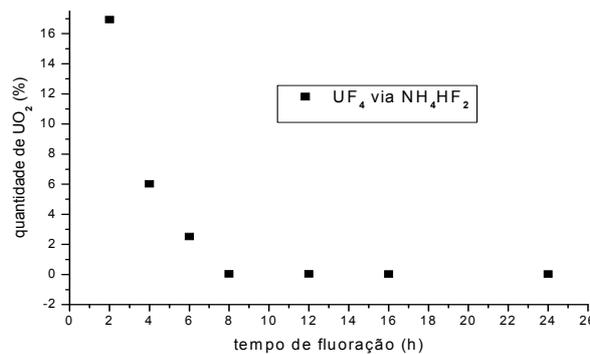


Figura 3 – Influência do tempo de fluoretação na % de UO_2 não convertido.

Pode-se observar no gráfico representado na Fig. 3, que o tempo mínimo necessário para uma reação de fluoretação completa é de 8 horas. Tempos menores resultam em um UF₄ com alta concentração de óxidos de urânio não convertidos, insolúveis em solução aquosa de oxalato de amônio. Tempos maiores são injustificáveis, acima de 8 horas em fluoretação o rendimento da reação permanece estável, apresentando em média 0,04 % de UO₂ no UF₄ obtido.

Para confirmar a temperatura mínima necessária para uma decomposição completa do (NH₄)₇U₆F₃₁ a UF₄, foram realizados estudos complementares por meio de análise térmica diferencial com análise termogravimétrica simultânea, em amostras de (NH₄)₇U₆F₃₁ e UF₄. Os resultados podem ser verificados na Fig. 4.

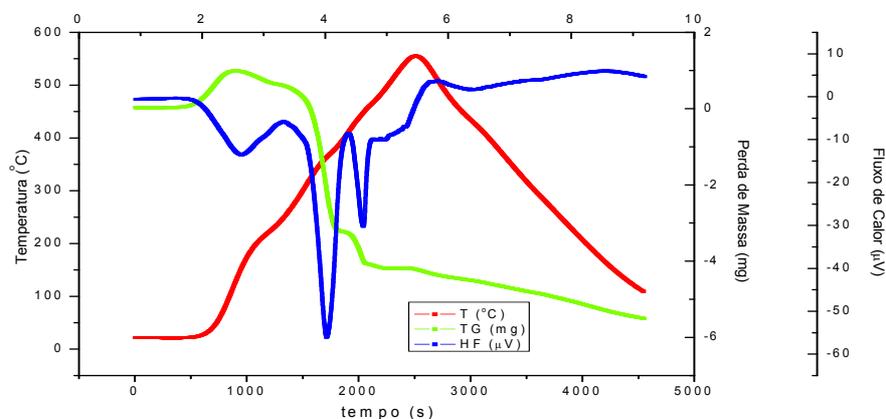


Figura 4 – Termogravimetria e análise térmica diferencial, amostras de (NH₄)₇U₆F₃₁.

Analisou-se primeiramente a perda de massa da amostra ao longo do período de realização do ensaio. A partir de uma massa inicial de 40,9 mg, a perda de massa final foi igual a 5,545 mg, correspondendo a 13,5%, valor próximo ao teórico que é de 12,1%. Isto indica que a liberação de massa por meio da reação decomposição do (NH₄)₇U₆F₃₁ conforme equação (C) foi completa, levando à formação do UF₄ puro.

A curva de fluxo de calor em função do tempo indica comportamento semelhante ao obtido pelo processo belga⁽⁶⁾ de decomposição de (NH₄)UF₅, em que a liberação primária de massa, devido à saída de amônia do sistema, ocorreria até 350°C, com subsequente liberação secundária de NH₄F até 500°C. Neste trabalho, evidenciou-se que o evento de liberação primária ocorreu a 306°C, com máximo a 360°C, e que a liberação secundária iniciou-se a 407,4°C, com máximo em 464,4°C.

Caracterização do produto obtido

As características físico-químicas do UF₄ obtido via NH₄HF₂ e do UF₄ via SnCl₄,

utilizado na produção rotineira do IPEN-CNEN/SP⁽⁷⁾, são apresentadas na Tab. 2.

Tabela 2 – Características físicas e químicas do UF₄.

| | UF ₄ via SnCl ₂ | 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 solta (g/cm ³) | 2,12 | 0,86 |
| Densidade aparente batida (g/cm ³) | 2,65 | 1,19 |
| Área de superfície específica (m ² /g) | 0,21 | 2,85 |

Quando o processo de redução for realizado sob maiores pressões e menores temperaturas, tolera-se até 4% de UO₂ + UO₂F₂, que seriam reduzidos, portanto o UF₄ obtido atende a estas especificações. A densidade aparente do UF₄ obtido neste estudo apresenta-se relativamente baixa, porém, esse fator não será um problema, pois este UF₄ será posteriormente diluído nos lotes de UF₄ via aquosa produzidos rotineiramente no IPEN/CNEN-SP. Além disso, verifica-se que o UF₄ obtido apresenta uma área de superfície específica aproximadamente treze vezes maior que o UF₄ via aquosa, o que indica um pó muito mais reativo.

Para efeito comparativo na Fig. 5 apresentamos um difratograma de raios x típico, do UF₄ obtido (via NH₄HF₂) e do UF₄ via aquosa, que utiliza Cloreto de estanho II como agente redutor, a semelhança pode ser comprovada pela carta JCPDS 32-1401 do catálogo da *Powder Diffraction File* ⁽⁵⁾.

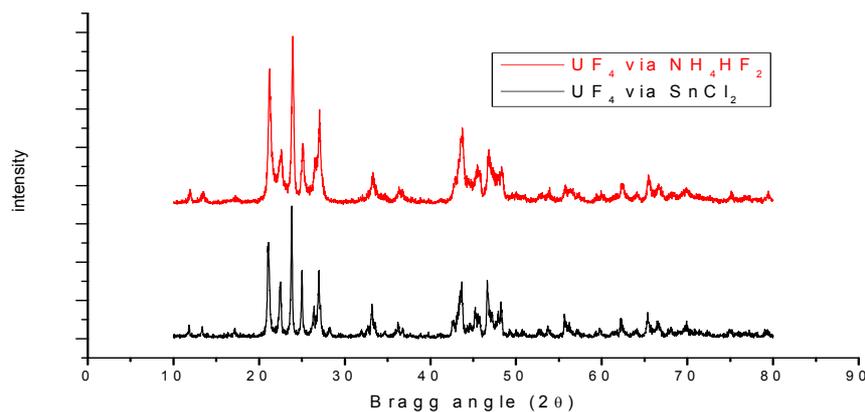


Figura 5 – Difratogramas de raios x do UF₄ via bifluoreto e do UF₄ via aquosa.

CONCLUSÕES

O processo utilizado pode ser representado pelo diagrama da Fig. 6. A massa de UF₄ (1726,72 g) obtida representa um rendimento muito próximo ao teórico, que é aproximadamente 1731g, quando partimos de 1488,47 g de UO₂. As melhores

condições para obtenção de UF₄ via bifluoreto de amônio, recomendadas neste trabalho são: temperatura de fluoretação 150 °C, tempo de fluoretação 8 horas, temperatura de decomposição 500 °C, tempo de decomposição 2 horas.

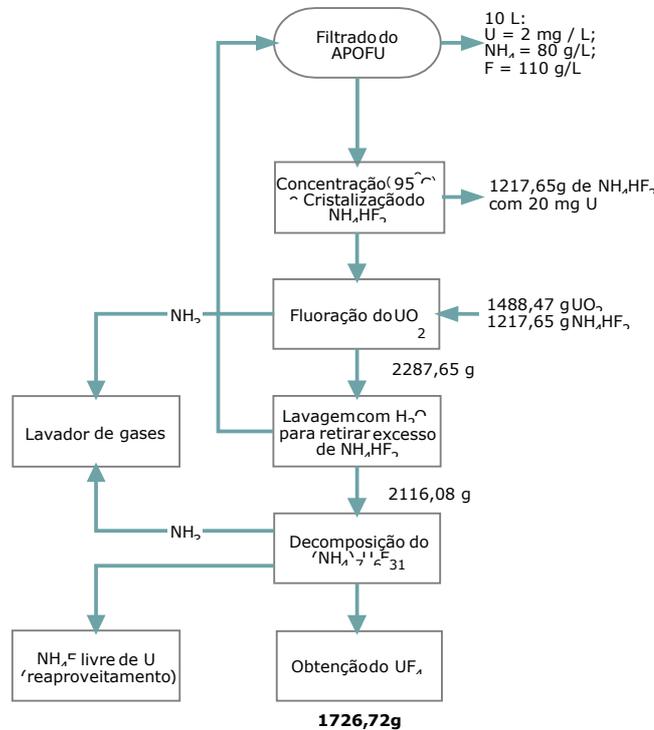


Figura 6 – Processo proposto para obtenção de UF₄ a partir do filtrado VIII.

O UF₄ obtido tem composição química e características físicas adequadas para sua utilização na obtenção de urânio metálico. Apesar da densidade aparente relativamente baixa, esse fator não será um problema, pois este UF₄ será posteriormente diluído no lote de UF₄ via aquosa produzido no IPEN/CNEN-SP.

O desenvolvimento deste processo não somente oferece um eficiente processo de recuperação de urânio e do fluoreto de amônio de fontes secundárias, por um caminho que elimina a poluição ambiental, mas também nos fornece um composto químico com características químicas e físicas muito semelhantes ao já produzido rotineiramente do IPEN-CNEN-/SP.

REFERÊNCIAS

1. SILVA NETO, J. B. **Processo alternativo para obtenção de tetrafluoreto de urânio a partir de efluentes fluoretados da etapa de reconversão de urânio.** 2008, 77p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP, São Paulo.

2. 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.
3. **Ficha de informações do Bifluoreto de amônio**. Disponível em http://www.brazmo.com.br/fispq/Bifluoreto_de_Am%C3%B4nio.pdf Acessado em agosto de 2005.
4. **LEGISLAÇÃO AMBIENTAL FEDERAL** – Coletânea especialmente elaborada para o programa de Educação Continuada da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo A1-017. São Paulo, 2002
5. JCPDS INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION, **Powder Diffraction File**, Inorganic Compounds, 1978.
6. VAN IMPE, J. D. **Uranium and fabrication**, Chemical Engineering Progress 50, May, 1954 p.230-234.
7. Frajndlich, E.U.C. Saliba-Silva, A.M., Zorzetto, M.A.; “**Alternative Route for UF₆ Conversion Towards UF₄ to Produce Metallic Uranium**”, 21st international Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (RERTR), São Paulo/Brazil, 1998.

REUSE OF AMMONIUM FLUORIDE GENERATED IN THE URANIUM HEXAFLUORIDE CONVERSION

ABSTRACT

The Nuclear Fuel Centre of IPEN / CNEN - SP develops and manufactures dispersion fuel with high uranium concentration to meet the demand of the IEA-R1 reactor and future research reactors planned to be constructed in Brazil. The fuel uses uranium silicide (U₃Si₂) dispersed in aluminum. For producing the fuel, the processes for uranium hexafluoride (UF₆) conversion consist in obtaining U₃Si₂ and / or U₃O₈ through the preparation of intermediate compounds, among them ammonium uranyl carbonate - AUC, ammonium diuranate - DUA and uranium tetrafluoride - UF₄. This work describes a procedure for preparing uranium tetrafluoride by a dry route using as raw material the filtrate generated when producing routinely ammonium uranyl carbonate. The filtrate consists primarily of a solution containing high concentrations of ammonium (NH₄⁺), fluoride (F⁻), carbonate (CO₃²⁻) and low concentrations of uranium. The procedure is basically the recovery of NH₄F and uranium, as UF₄, through the crystallization of ammonium bifluoride (NH₄HF₂) and, in a later step, the addition of UO₂, occurring fluoridation and decomposition. The UF₄ obtained is further diluted in the UF₄ produced routinely at IPEN / CNEN-SP by a wet route process.

Keywords: effluent fluorides, uranium conversion, uranium tetrafluoride.