

ESTUDO DA RECUPERAÇÃO DO MATERIAL NÃO REAGIDO NO REATOR DE CHAMA (CINZAS DE UF₆) PARA REUTILIZAÇÃO NO CICLO DO COMBUSTÍVEL NUCLEAR

Hélio F. R. Ferreto, Edgar F. da Cunha, Eleosmar Gasparin

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP
Avenida Lineu Prestes 2.242
05508-000 Butantã, São Paulo, SP, Brasil.

RESUMO

Entre 1983 e 1995 geraram-se mais de 14 ton de "cinzas de UF₆" na Unidade de Produção de UF₆ do Projeto Conversão (IPEN/CNEN-SP). Esse material é basicamente UF₄ não reagido no reator de chama. Durante o armazenamento deste material ocorre à formação de ácido fluorídrico que, por consequência, torna o manuseio e estocagem das "cinzas" um risco para os trabalhadores e o meio ambiente devido aos problemas de corrosão e fragilização das embalagens. O objetivo deste trabalho é o estudo de um processo para recuperação das "cinzas de UF₆" obtendo-se uma mistura isenta de HF que possa ser armazenada, manuseada com segurança e reutilizada como matéria prima para a obtenção do UF₆ e contribuindo para a preservação de recursos naturais e redução do impacto ambiental.

Keywords: UF₆ ash, flame reactor, UF₆ byproduct, storage.

I. INTRODUÇÃO

Entre 1983 e 1995 o Projeto Conversão (PROCON - IPEN/CNEN-SP) utilizou o tetrafluoreto de urânio (UF₄), produzido por via seca em reator de leito móvel, como matéria prima para a produção do hexafluoreto de urânio (UF₆).

Na produção do UF₆, o flúor (F₂) era produzido em uma célula eletrolítica e reagia com UF₄ em um reator de chama dando origem ao UF₆ gasoso [1][2]. Mesmo adicionando-se F₂ em excesso, o processo não tinha eficiência total e o material que não reagia era recolhido na base do reator e denominado de "cinzas de UF₆" [1][3].

Durante o período de produção do UF₆ geraram-se mais de 14 ton de "cinzas de UF₆". Com o armazenamento deste material e a presença de F₂ decorrente do processo e de umidade, ocorreu a formação de ácido fluorídrico gasoso (HF) no interior de barricas e tambores. Devido à alta agressividade do HF, estas embalagens apresentaram corrosão e degradação e, por consequência, fragilização durante o período de estocagem e, em caso de seu rompimento, podem trazer problemas ao meio ambiente.

Sendo assim, o Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA), realiza periodicamente uma vistoria em barricas e tambores para verificar a necessidade de troca das embalagens.

Devem-se ressaltar alguns aspectos importantes em relação a não se manter este estoque nas atuais condições. Um aspecto refere-se aos problemas de saúde ocupacional [4] e de segurança na estocagem. Mantendo-se o estoque nas condições atuais, há constante risco para operadores no

manuseio das embalagens. Quanto à segurança, ocorre o aumento dos custos de manutenção preventiva da estocagem.

Um outro aspecto é a preservação dos recursos naturais e a redução dos impactos ambientais. Para obtenção do urânio contido nas 14 ton de "cinzas de UF₆" estocados (75% em teor de urânio), seria necessário o manuseio de mais de 5.000 ton de minério, uma vez que o teor de urânio no minério brasileiro é em média de 2.000 ppm. Somam-se aos custos de mineração, os da transformação do minério em "yellow cake" e posteriormente a obtenção do UF₄.

O objetivo deste trabalho é o estudo de um processo para a recuperação das "cinzas de UF₆" obtendo-se um produto isento de HF para que possa ser armazenado e manuseado com segurança e/ou reutilizado como matéria prima para a obtenção do UF₆. Evitam-se assim as operações iniciais do ciclo do combustível, como por exemplo, a dissolução do "yellow cake" e produção do UF₄.

II. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

Para o estudo foram escolhidas aleatoriamente algumas barricas armazenadas no Depósito de Salvaguarda de forma que correspondessem a 15 % em massa do material estocado.

Após a escolha das barricas, foram retiradas amostras de aproximadamente 500 g de "cinzas de UF₆" de cada uma, tomando-se a precaução do uso de equipamento de proteção individual completo (EPI). Este procedimento

deveu-se ao fato de todas as barricas apresentarem em sua abertura o escape de uma grande quantidade de gás HF. As amostras foram colocadas em frascos herméticos e manuseadas sempre em capelas.

Notou-se também que a coloração das “cinzas de UF₆” variava do cinza ao verde (cor característica do UF₄).

III. METODOLOGIA APLICADA

Após a retirada da amostra, esta foi colocada em um kitassato para a retirada do HF por evaporação. O kitassato com a amostra foi colocado em um banho aquecido a 50°C por 8 horas (temperatura de evaporação do HF: 19,4°C [5][6]). Na saída do kitassato foi instalada uma série de armadilhas químicas com hidróxido de potássio (KOH) 1mol L⁻¹, que foram conectadas a um sistema de vácuo, para que todo o HF passasse pela solução e fosse absorvido.

Os parâmetros utilizados para retirada de HF nas “cinzas do UF₆” foram:

- Massa de “cinzas do UF₆”: 400 g;
- Aquecimento do banho cerca de 50°C;
- Frascos borbulhadores com 350 mL solução de hidróxido de potássio 1mol L⁻¹;
- Vácuo constante: 400 mmHg;
- Tempo de operação do sistema: 8 horas.

III.1 Análise do Flúor/Ion Fluoreto As soluções nos borbulhadores foram encaminhadas para a determinação da concentração de íons fluoreto (F⁻) pela técnica de Eletrodo Seletivo de Íons e os resultados médios obtidos estão apresentados na Tabela 1.

TABELA 1. Concentração Média do Íon Fluoreto nas Soluções de Absorção.

Frasco absorvedor	Volume de solução KOH 1 mol L ⁻¹ [mL]	Concentração de íon fluoreto [µg/mL]
1	380	353
2	380	115
3	300	98
4	250	92
5	300	86

O valor máximo para descarte da solução com flúor na rede de esgoto é de 10 µg/mL, conforme Legislação Estadual Decreto lei 8468 artigo 19 A [7]. Como os valores encontrados foram superiores, as soluções necessitam ser tratadas antes do descarte.

III.2 Análise de Compostos de Urânio Depois da retirada do gás HF, foram determinadas nas amostras de “cinzas de UF₆” as quantidades de UF₄, fluoreto de urânio (UO₂F₂), dióxido de urânio (UO₂) e urânio total [8].

Conforme dito anteriormente, “cinzas de UF₆” é o material não reagido no reator de chama na produção do UF₆, mas por ter utilizado materiais com teores de UF₄ variando de 80% a 97%, podem ocorrer além das reações principais, as secundárias em relativa proporção.

As equações que ocorrem no reator de chama na produção de UF₆ são:

Reações principais [1]:



Reações secundárias [1] [9]:



Na tabela 2 mostra-se a composição típica desejável para o UF₄ alimentado no reator e o teor médio dos compostos de urânio nas amostras das “cinzas de UF₆”.

TABELA 2. Composição Característica do UF₄ Alimentado no Reator de Produção de UF₆ e Composição Média das “Cinzas de UF₆”.

Composição	UF ₄ ^a [%]	“Cinzas de UF ₆ ” [%]
UF ₄	97,87	61,75
UO ₂ F ₂	2,11	19,94
UO ₂	0,36	13,91
U total	76,14	73,34

a. Análise número 1232 de 27/04/93 realizada no Laboratório Analítico do MQE.

III.3 Densidade e Granulometria Outros fatores importantes que devem ser levados em conta para o UF₄ utilizado na produção do UF₆ são a densidade e a granulometria.

Foram medidas a densidade solta e batida das “cinzas de UF₆” e os valores médios das densidades são apresentados na Tabela 3 [10].

TABELA 3. Densidades Médias Solta e Batida das “Cinzas de UF₆”.

Densidade Média [g/L]	Solta	Batida
Amostra seca a 120° C	1460	1872
Amostra não Seca	1915	2358

Observa-se que o material seco apresenta uma densidade menor e mais aproximada do valor específico para o material UF₄ que é de 1500 g/L.

O UF₄ produzido no PROCON era moído a uma granulometria de 40 mesh. Na Tabela 4 [10] são mostrados os valores médios de granulometria obtidos para as "cinzas de UF₆".

TABELA 4. Distribuição Média Granulométrica das "Cinzas de UF₆".

Mesh	%
< 35	60,66
35 - 48	16,58
48 - 65	9,18
65 - 80	5,31
80 - 100	2,17
> 100	6,10

IV. CONCLUSÕES

Constatou-se que quando as amostras foram retiradas das barricas, apresentavam-se compactadas e de coloração verde acinzentado. Após a retirada do gás HF, as "cinzas de UF₆" tornaram-se mais fluidas e de uma coloração verde.

Nota-se que o valor médio do teor de urânio total determinado nas amostras foi próximo do valor médio apresentado pelos dados obtidos da Salvaguardas (Tabela 2).

Observou-se também na Tabela 2 que as "cinzas de UF₆" apresentam um alto teor de UF₄ que não reagiu, e um aumento nos teores de UO₂F₂ possivelmente resultante das reações secundárias (5) e (6).

O aumento no teor de UO₂ deveu-se ao fato de que na produção do UF₆, o UO₂ contido no UF₄ não sofreu nenhuma reação, permanecendo nas "cinzas de UF₆" e, por consequência, concentrando o seu teor em relação ao valor inicial.

Após a retirada do gás HF, as "cinzas de UF₆" apresentaram uma forma mais segura e fácil de se manusear, podendo ser armazenadas com segurança, pois não há mais a corrosão e degradação das embalagens. Torna-se também um material fácil para o manuseio nos processos de purificação dos teores de UF₄, UO₂F₂ e UO₂, pois sem o HF, diminuem-se os riscos e podem-se usar equipamentos comuns nestes processos.

REFERÊNCIAS

[1] Harrington, C. D. & Ruehle, E., "Uranium Production Technology", New Jersey, Van Nostrand 1969

[2] International Atomic Energy Agency, **Minimization of Waste from Uranium Purification, Enrichment and Fabrication**, IAEA - TECDOC- 115, October/1999

[3] Scott, C.D.; Adams, J.B. e Bresee, J.C., **Fluorex Process: Production of UF₆ in a Fluidized Bed Reactor**, ORNL 2797, UC-47, 1959.

[4] International Atomic Energy Agency, **Recycle and reuse of materials and Components from Waste Streams of Nuclear Fuel Cycle Facilities**, IAEA - TECDOC - 1130, January/2000

[5] Jarry, R. L. and Davis, W. J., **The Vapor Pressure, Association, and Heat of Vaporization of Hydrogen Fluoride**, Journal phys. Chem, vol.. 57, 600, 1953

[6] Instituto Brasileiro de Petróleo, **Manual de Ácido Fluorídrico**, Março/1978

[7] Diário Oficial da União, **Legislação Estadual Decreto 8468 artigo 19 A**, Setembro/1976.

[8] Federgrün L. e Abrão A., **Determinação dos conteúdos de UOF₂, de UO₂ e de UF₄ em Tetrafluoreto de Urânio**, Publicação IEA, número 341, Maio/1974

[9] Brater, D. C. e Smiley, S. H., Preparation of Uranium Hexafluoride, in **Progress in Nuclear Energy**, Series III, Process Chemistry, Vol 2, Pergamon Press Ltd., 1958

[10] Costa, P. A. e Yamazaki A., **Relatório dos Ensaios Físicos Realizados com o Material "Cinzas" das Operações de UF₆**, Relatório Interno Projeto Conversão, Outubro/1995.

ABSTRACT

From 1983 to 1995 the Projeto Conversão (PROCON) at IPEN/CNEN-SP obtained, as byproduct, 14.000 kg of "UF₆ ashes" from UF₆ production unit. These ashes are UF₄ that did not react in a flame reactor. During the storage of these ashes, HF gas was formed by reaction of F₂ and humidity. This gas is very aggressive and it can be dangerous for the operators and it turns the packages fragile. The present work shows a thermal process to recover this material to obtain a safety product to be handled and stored without any risks for the operators and damages to packages and to contribute for the conservation of natural resources and reduction of environmental impact.