

ADELINO CUSSIÚL FILHO

TECNOLOGIA PARA A PREPARAÇÃO DE TETRAFLUORETO DE URÂNIO.
LUORIDRETAÇÃO DE UO_2 OBTIDO A PARTIR DE DIURANATO DE AlV_5NiG .

Dissertação apresentada a Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo, para a obtenção do
título de "Mestre em Engenharia

ORIENTADOR

Prof. Dr. Alcídio Abrão

À
meus pais
e Ricardo,
mais novo representante.

AGRADECIMENTOS

A todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho, o reconhecimento do autor.

Agradecimentos em particular aos Engenheiros Antonio Guilherme S. Ribas, Mauro Renato Vaz e Paulo André Ibaldo Dargélio pela dedicada colaboração na execução da parte experimental e pelas sugestões recebidas; e ao desenhista Lauro Nakagami.

Agradecimentos especiais são devidos, também, à COMBUSTOL S.A. INDUSTRIA E COMERCIO, pela valiosa colaboração na montagem de parte dos equipamentos.

Ao Prof. Dr. Rui Ribeiro Franco, Diretor da Divisão de Ensino e Formação do IEA, profunda gratidão pelo estímulo e incentivo recebidos durante o transcorrer do curso de mestrado.

Ao Prof. Dr. Alcídio Abrão, Coordenador da Coordenadoria - Geral de Engenharia Química do IEA, sincero reconhecimento pelo incentivo, sugestões e orientação na execução desta dissertação.

RESUMO

Estudou-se a transformação de dióxido de urânio a tetrafluoreto de urânio usando-se HF anidro (fluoridreto). Os óxidos (UO_2) usados foram obtidos por decomposição térmica de diuranato de amônio a UO_2 e redução deste com hidrogênio gerado pelo craqueamento de NH_3 gasoso.

Visou-se, nesse estudo, à aquisição de experiência no campo da tecnologia de preparação de UF_4 e à determinação das condições adequadas para a obtenção desse produto, de modo a se poder projetar e instalar uma unidade experimental semi-piloto em regime descontínuo para treinamento e pequena produção.

Os estudos foram efetuados executando-se as operações em uma instalação de laboratório, sendo estudados os seguintes parâmetros experimentais: características do W -, de partida (superfície específica e relação O/U), temperatura e tempo de reação, e excesso de HF.

As melhores condições de operação foram determinadas correlacionando-se as características do W -, e o efeito dos parâmetros experimentais sobre as propriedades do UF_4 obtido, com o rendimento da reação de fluoridretação.

ABSTRACT

This paper describes a study of preparation of uranium tetrafluoride by hydrofluorination of UO_2 using anhydrous HF. Uranium dioxide was obtained by thermal decomposition of ammonium diuranate to UO_2 and its reduction with hydrogen generated by cracking ammonia gas.

The main purpose is to acquire for the UF_4 preparation and its technology and found out the best operation conditions, envisaging the installation of an experimental semi-pilot unit for training and small production.

The experiences were carried at laboratory scale and the experimental parameters studied were the following: UO_2 characteristics (specific area and O/U ratio), hydrofluorination temperature and time, and HF excess as well.

The best operation conditions were found associating the UO_2 characteristics and the effect of the experimental parameters with respect to the UF_4 properties, to the conversion yield of the hydrofluorination reaction.

ÍNDICE

Página

CAPÍTULO I - CONSIDERAÇÕES GERAIS

1.1. INTRODUÇÃO	1
1.2. GENERALIDADES SOBRE O PROCESSAMENTO DE URÂNIO: DO CON- CENTRADO AO UF ₆	2
1.2.1. Tratamento do concentrado de urânio	6
1.2.2. Purificação de urânio	7
1.2.3. Precipitação de diuranato de urânio	8
1.2.4. Preparação de UO ₂	9
1.2.5. Preparação de UO ₂ F ₂	10
1.2.6. Preparação de UF ₆	11

CAPÍTULO II - TETRAFLUORETO DE URÂNIO

II.1. INTRODUÇÃO	13
11.1.1. Preparação de UF ₆ por via aquosa	15
11.1.2. Preparação de UF ₆ usando agentes fluorados- gasosos	17
11.1.2.1. Preparação de UF ₆ por fluoridretação - de UO ₂	16
11.1.2.2. Preparação de UF ₆ por reação de UO ₂ - com NH ₃ e HF gasoso	18
11.1.2.3. Preparação de UF ₆ pela reação de óxi- dos de urânio com hidrocarbonetos flu- orados (Freon) a altas temperaturas	18
11.1.2.4. Preparação de UF ₆ a partir de urânio - metálico ou de hidreto de urânio por - fluoridretação a altas temperaturas	19

II .1.2,5.	Preparação de UF ⁺ pela reação de tIOg - com bifluoreto: de amônio	19
11.2.	PROPRIEDADES QUÍMICAS DO UF ⁺	20
11.2.1.	Comportamento em água	20
11.2.2.	Vapor de água {pirohidrólise).	21
11.2.3.	Agentes oxidantes.	21
11.2.4.	Agentes redutores.	22
11.3.	PROPRIEDADES QUÍMICAS DO UO ₂ -	22
	d 2	
11.4.	PROPRIEDADES FÍSICAS DO UF ⁺	23
11.4.1.	Ponto de Fusão.	23
11.4.2.	Volatilidade.	23
11.4.3.	Propriedades cristalográficas.	23
11.4.4.	Densidade	24
11.4.5.	Dados termodinâmicos.	24
11.5.	CINÉTICA DA REAÇÃO DE FLUORIDRETAÇÃO DE UO ₂	26
11.5.1.	Efeitos da temperatura e do tipo de UO ⁺ ...	27
11.5.2.	Efeito da temperatura programada	28
11.5.3.	Efeito da diluição do HF com vapor de água	28
11.5.4.	Tratamento de ativação do UO ⁺	28
11.5.5.	Efeito das impurezas na fluoridretação	29
11.6.	REAÇÕES COLATERAIS.	29
11.6.1.	Fluoridretação de UO ⁺	29
11.6.2.	Fluoridretação de U ₂ O ₇	30
11.6.3.	Oxidação de UF ₄	30
11.6.4.	Hidrólise de UF ₄	31
11.7.	AValiação DA REATIVIDADE DO UO ₂	31
11.8.	QUALIDADE DO PRODUTO DE FLUORIDRETAÇÃO.	31
11.8.1.	Análises típicas de UF ⁺	33
11.9.	MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE UF ⁺	34
CAPÍTULO III - PARTE EXPERIMENTAL		
III.1.	INTRODUÇÃO.	37

III.2.	EQUIPAMENTO (EMPREGADO)	38
111.2.1.	Critérios para a escolha do equipamento	38
111.2.2.	Montagem da instalação em laboratório	39
III.3.	REAGENTES	44
111.3.1.	Diuranato de amônio	44
111.3.2.	Amonea	44
III.3.2.	Fluoridreto	46
111.4.	CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DA FLUORIDRETAÇÃO	46
111.4.1.	Determinações analíticas	46
111.4.2.	Determinação da densidade real e aparentes	47
111.5.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA FLUORIDRETAÇÃO DE UO^{\wedge}	47
111.6.	ESTUDOS DAS VARIÁVEIS EXPERIMENTAIS PARA A TRANSFORMAÇÃO DO UO_2 A UF_6	49
111.6.1.	Efeito da temperatura de fluoridretação e da superfície específica do UO_2	50
111.6.2.	Efeitos do excesso de HF e do tempo de fluoridretação	53
111.7.	ESTEQUIOMETRIA DAS REAÇÕES	54
111.7.1.	Preparação de UO_2	54
111.7.2.	Preparação de UF_6	55
111.8.	RESULTADOS E DISCUSSÃO - ESCALA DE LABORATÓRIO	56
III.8.1.	Condições operação	56
111.8.1.1.	Série A	57
111.8.1.2.	Série B	64
111.8.1.3.	Série C	70
111.8.1.4.	Série D	81
111.9.	MELHORES CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO	81
III.10.	APLICAÇÃO EM ESCALA SEMI-PILOTO	89
III.10.1.	Introdução	89
III.10.2.	Instalação	89
III.10.3.	Operações e Resultados	93

CONCLUSÕES.	96
------------------	----

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	97
----------------------------------	----

TABELAS

Tabela	I	Composição química do diuranato de sódio.	6
Tabela	II	Propriedades físicas de UO ₂ de várias origens ...	11
Tabela	III	Efeito da composição do composto de partida e da temperatura de redução do UO ₂ , por hidrogênio, - nas propriedades físicas do UO [^]	12
Tabela	IV	Características termodinâmicas de reações de importância na produção de UF ₄	25
Tabela	V	Análise típica do diuranato de amônio utilizado - nas experiências de obtenção de UF ₄	45
Tabela	VI	Obtenção de UG ₂ a partir de DUA, utilizando-se amonea craqueada como agente redutor. Tratamento - do UO ₂ a 800°C durante 1 hora após a redução	51
Tabela	VII	Obtenção de UO ₂ a partir de DUA utilizando-se amonea craqueada como agente redutor. Resfriamento do óxido reduzido na presença de nitrogênio.	52
Tabela	VIII	Alimentação de HF.	55
Tabela	IX	Fluoridretação de UO ₂ a 450°C.	58
Tabela	X	Fluoridretação de UO ₂ a 600°C.	60
Tabela	XI	Fluoridretação de UO ₂ a 750°C.	62
Tabela	XII	Fluoridretação de UO ₂ a 550°C.	68
Tabela	XIII	Fluoridretação de UO ₂ a 600°C.	69
Tabela	XIV	Calcinação de DUA a 300°C e Fluoridretação de UO ₂ a 450°C.	73
Tabela	XV	Calcinação de DUA a 300°C e Fluoridretação de UO [^] a 600°C.	76

Tabela	XVI	Calcinação de DUA a 450°C e Fluoridretação de UO ₂ a 600°C	79
Tabela	XVII	Fluoridretação de UO ₂ obtido por calcinação de DUA a 300°C e redução com NH ₃ a 700°C	80
Tabela	XVIII	Estudo do excesso de HF e do tempo de fluoridretação - calcinação de DUA a 300°C, redução do UO ₃ a 700°C e fluoridretação a 600°C	83
Tabela	XIX	Condições experimentais de preparação de UF ⁴ , com um mínimo de 99 %	84
Tabela	XX	Condições experimentais dos processos de preparação de UF ⁴ executados neste trabalho, para um mínimo de 99 % de UF ⁴ no produto da fluoridretação	85
Tabela	XXI	Características dos UF ⁴ preparados pelos processos selecionados neste trabalho	86
Tabela	XXII	Comparação entre os processos de preparação de UF ⁴ selecionados neste trabalho	86
Tabela	XXIII	Comparação entre as especificações Canadenses e os resultados obtidos na C.E.Q.-I.E.A. para os produtos DUA, UO ₂ , e UF ₄	88
Tabela	XXIV	Especificações Canadenses das principais impurezas em DUA e UF ⁴ e análise espectrográfica semi-quantitativa de DUA e da UF ⁴ correspondente - Unidade Semi-piloto	95

FIGURAS

Figura	1	Linha geral de processamento de urânio	3
Figura	2	Fluxograma geral da Usina Piloto de Purificação de Urânio da C.E.Q.-I.E.A	5
Figura	3	Preparação de UF ₄ em batelada (Mallinckrodt Chemical Works).	35

Figura	4	Representação esquemática da instalação experimental de fluoridretação em laboratório	40
Figura	4a	Montagem da instalação experimental de preparação de UF ⁶ em laboratório	41
Figura	5	Reator de redução-fluoridretação, instalação de laboratório (corte transversal)	43
Figura	6	Fluoridretação de UO ₂ a 450°C. Rendimento da reação. Efeito da superfície específica do UO ₂ , em relação a temperatura de fluoridretação	59
Figura	7	Fluoridretação de UO ₂ a 600°C. Rendimento da reação. Efeito da superfície específica do UO ₂ , em relação a temperatura de fluoridretação	61
Figura	8	Fluoridretação de UO ₂ a 750°C. Rendimento da reação. Efeito da superfície específica do UO ₂ , em relação a temperatura de fluoridretação	63
Figura	9	Fluoridretação de UO ₂ a 450°C. Conteúdo de UF ⁶ nos produtos da reação	65
Figura	10	Fluoridretação de U ₃ O ₈ , a 600°C. Conteúdo de UF ⁶ , nos produtos da reação	66
Figura	11	Fluoridretação de UO ₂ a 750°C. Conteúdo de UF ⁶ nos produtos da reação	67
Figura	12	Fluoridretação de UO ₂ a 450°C. Rendimento da reação. Efeito da superfície específica do UO ₂ , em relação a temperatura de fluoridretação	74
Figura	13	Fluoridretação de UO ₂ a 600°C. Rendimento da reação. Efeito da superfície específica do UO ₂ , em relação a temperatura de fluoridretação	77
Figura	14	Fluoridretação de UO ₂ a 600°C. Rendimento da reação. Efeito da temperatura de redução (Temperatura de calcinação de DUA = 300°C)	78

Figura	15	Efeito da temperatura de fluoridretação no rendimento da reação. UO_2 , obtido pela calcinação de DUA a 300°C e redução do óxido resultante a 700°C	82
Figura	16	Estudo do excesso de HF e do tempo de fluoridretação.....	83
Figura	17	Fluxograma geral da unidade experimental semi-piloto de produção de UO_2 e UF_6 (processo descontínuo)	90
Figura	17a	Instalação semi-piloto de preparação de UO_2 e UF_6 - processo descontínuo.....	92

CAPÍTULO I

CONSIDERAÇÕES GERAIS

1.1. INTRODUÇÃO

Uma parte considerável do Programa de Trabalho da Comissão Nacional de Energia Nuclear corresponde ao ciclo de combustível, visando atender as necessidades do desenvolvimento nesse campo. Nesse ciclo incluem-se a prospecção e o tratamento do minério; purificação de concentrados de urânio e de tório; produção de óxidos de urânio; produção de tetra e hexafluoreto de urânio; enriquecimento isotópico; fabricação, reprocessamento e refabricação dos elementos combustíveis.

Na Coordenadoria Geral de Engenharia Química (CEQ) do Instituto de Energia Atômica (IEA) de São Paulo existem duas instalações pilotos para purificação de urânio, utilizando técnicas de extração por solvente /1,2,3/ e de troca iônica /4,5,6/, transformando no momento um concentrado de urânio, na forma de diuranato de sódio (DUS), fornecido pela Usina de Santo Amaro (USAM) de São Paulo. O produto final para os dois processos de purificação é o diuranato de amônio (DUAJ).

Em princípio de 1971 iniciou-se nessa Coordenadoria o projeto de uma instalação piloto para produção de tetrafluoreto de urânio, supervisionado e subvencionado, em parte, pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA), sob a denominação "IAEA/BRA/69/15 - Reduction

and Hydrofluorination of Uranium Compounds to UF_4 " (Redução e Fluoridação de Compostos de Urânio a UF^4), utilizando um sistema de reatores de leito móvel em regime contínuo.

Estabeleceu-se como fase preparatória o projeto, a instalação e a operação de uma unidade em escala de laboratório, utilizando um reator de leito fixo, em regime descontínuo, a fim de se adquirir experiência na tecnologia de preparação de UF^4 e para se estudar as características da matéria prima a ser utilizada; as condições ideais de operação; os materiais de construção, além de se adquirir experiência relativa ao manuseio do fluoridreto (HF).

A preparação de UF^4 a partir de DUA consta de duas etapas principais: obtenção do dióxido de urânio (UO₂), isto é, calcinação do DUA a UO₂ e redução deste a UO, seguido de sua transformação a UF_4 . - Na primeira etapa, descrita na forma de dissertação de mestrado / 7 / , optou-se pelo uso de amônia (NH₃) craqueada como gerador de hidrogênio-usado como agente redutor; e na segunda, o fluoridreto para a transformação do UO,, a UF_4 .

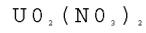
Os resultados obtidos possibilitaram o projeto, a instalação e a operação de uma unidade experimental, em regime descontínuo, com capacidade de processar 20 Kg de DUA por batelada, cumprindo a finalidade do programa de treinamento, que antecede a implantação da unidade piloto em reator de leito móvel.

1.2. GENERALIDADES SOBRE O PROCESSAMENTO DE URÂNIO : DO CONCENTRADO AO UF_4 .

A linha de processamento de urânio, desde o concentrado bruto até o tetrafluoreto de urânio, compreende as seguintes etapas (Fig. 1):

CONCENTRADO DE URANIO
DUS

DIGESTÃO ACIDA
HNO₃

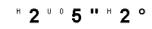
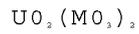
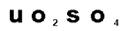


PURIFICAÇÃO

TROCA IÓNICA

EXTRAÇÃO COM
SOLVENTES

PRECIPITAÇÃO COM
H₂O₂



PRECIPITAÇÃO COM
NH₃

DESNITRAÇÃO

DUA

CALCINAÇÃO



REDUÇÃO



FLUORIDRETAÇÃO

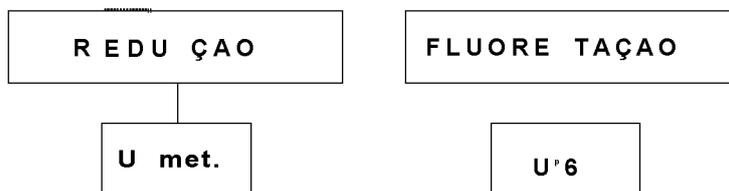


FIGURA 1 - Linha geral de processamento do uranio.

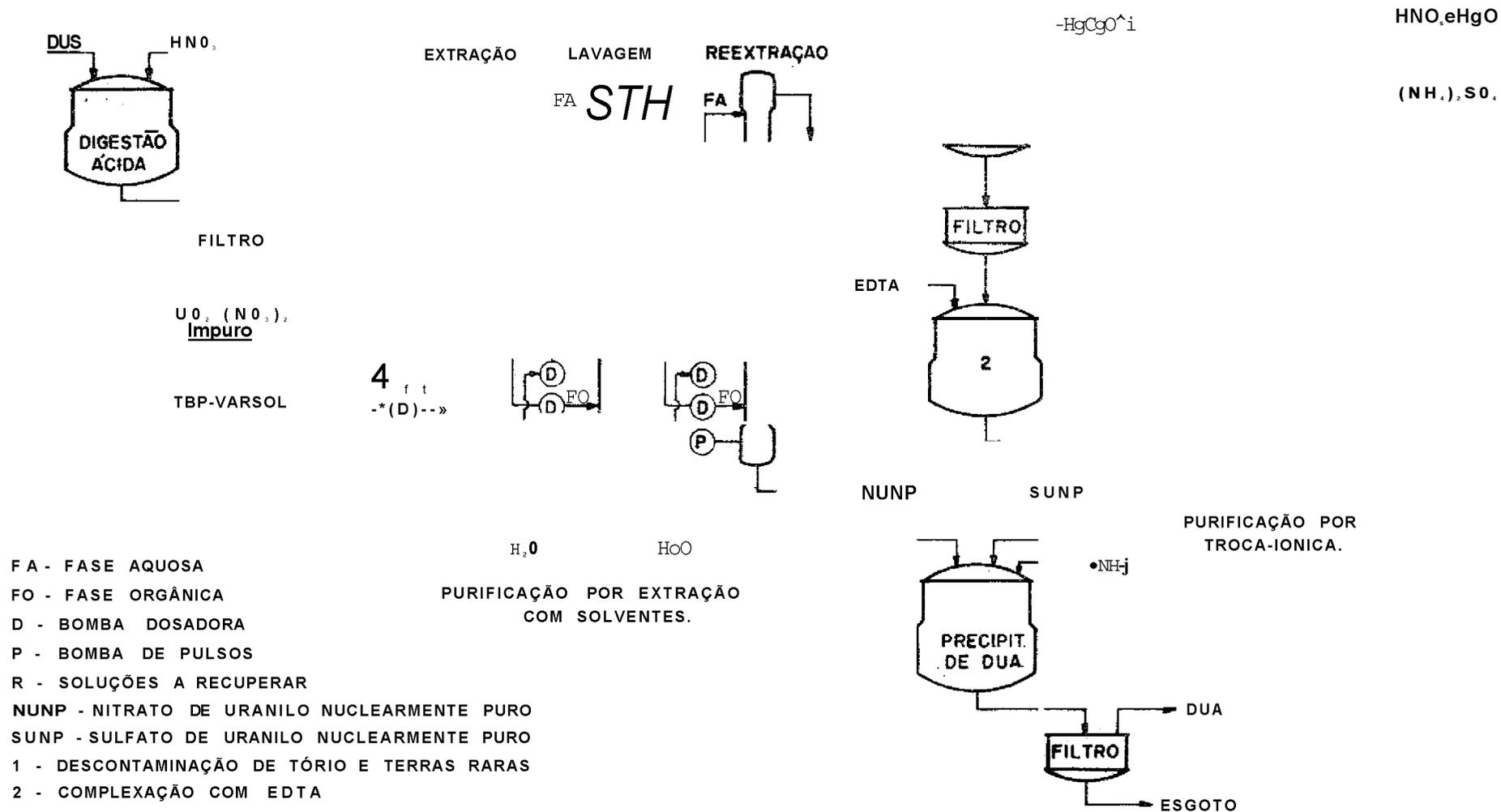
a) Purificação de urânio - envolve duas fases principais : -
preparação de um composto de urânio de alta pureza e sua transformação
num produto final desejado, sem afetar, na medida do passível, o grau
de pureza alcançado. Essa etapa de purificação compreende a dissolução
ácida do concentrado de urânio, obtendo uma solução de urânio, geral-
mente o nitrato de urânio, e a sua purificação.

b) Preparação de UO₂ - em função de sua aplicação, distin-
guem-se dois tipos de óxidos: cerâmicos, utilizados na preparação de -
pastilhas sinterizadas de alta densidade, e fluoretáveis. Primeiramen-
te, tem-se a etapa de preparação do trióxido de urânio (U₂O₃). Este po-
de ser obtido diretamente do nitrato de urânio puro, por desnitração,
ou por decomposição térmica, em presença de ar, de um certo composto
precipitado (DUA, tricarbonato de amônio e urânio ou peróxido de urâ-
nio) a partir da solução pura de nitrato de urânio. Depois, conversão
do U₂O₃ a UO₂ por redução com hidrogênio, amônia craqueada ou uma mistu-
ra de hidrogênio e nitrogênio.

c) Preparação de tetrafluoreto de urânio - pela fluoridreta-
ção de UO₂ com fluoridreto ou outros agentes fluorados.

Mais detalhadamente, segue-se uma descrição das diversas eta-
pas, tomando-se por base as instalações de purificação de urânio da -
CEQ-IEA. Estas utilizam dois processos de purificação: por extração -
com solventes e por troca iônica, com a finalidade de desenvolver a -
tecnologia de transformação e purificação do concentrado de urânio, a -
até a obtenção de um composto de urânio de pureza nuclear, ao mesmo tem-
po proporcionando o treinamento de pessoal na tecnologia de urânio, A
instalação /3,4,5,6/ é dividida em três setores (Figura 2) :

- Setor I - tratamento do concentrado de urânio,
- Setor II - purificação de urânio,
- Setor III - precipitação de diuranato de amônio.



FA - FASE AQUOSA
 FO - FASE ORGÂNICA
 D - BOMBA DOSADORA
 P - BOMBA DE PULSOS
 R - SOLUÇÕES A RECUPERAR
 NUNP - NITRATO DE URANILO NUCLEARMENTE PURO
 SUNP - SULFATO DE URANILO NUCLEARMENTE PURO
 1 - DESCONTAMINAÇÃO DE TÓRIO E TERRAS RARAS
 2 - COMPLEXAÇÃO COM EDTA

FIGURA 2 - Fluxo grama geral da Usina Piloto de Purificação de Urânio da CE. Q. - I. E. A.

1.2.1. Tratamento do concentrado de uranio

O concentrado de urânio, obtido pelo processamento industrial da monazita /8/, é um diuranato de sódio bruto, de fórmula aproximada $\text{Na}^{\wedge}\text{UgD}^{\wedge}$, contendo como principais impurezas: sódio, tório, terras raras, ferro, fósforo e silício (Tabela i).

TABELA I - Composição química do diuranato de sódio

Elemento	(\wedge)
Urânio (como UgGg).....	.79,5
Boro.....	.0,0002
Cobre.....	.0,001
Vanádio.....	.0,004
Molibdênio.....	.0,0005
Arsênico.....	.0,01
Fósforo (como PO4).....	.0,3
Enxofre (como SO4).....	.1,5
Fluor.....	.0,02
Halogênios.....	.0,015
Tório (como ThO ₂).....	.0,3 a 8,0
Terras raras.....	.0,2
Ferro.....	• 0,1
Cádmio.....	.0,007
Chumbo.....	.0,015
Titânio.....	.0,015
Silício (como SiOg).....	.1,4
Sódio (como NagO).....	.9,2

Fonte : referência /2/

Primeiramente» faz-se a dissolução desse concentrado com ácido nítrico concentrado, e em seguida, digestão ácida, com a finalidade de destruir a matéria orgânica e insolubilizar a sílica presente /9,10 11/,



Após digestão, procede-se à filtração a vácuo, obtendo-se uma solução límpida e estável de nitrato de urânio, a qual terá sua concentração e acidez livre acertadas antes de ser encaminhada ao setor de purificação.

1.2.2. Purificação de urânio

Quando o processo de purificação é feito por troca iônica (utiliza-se resina catiônica poliestireno-divinilbenzênica tipo forte) - /5,8/, faz-se a descontaminação prévia de tório e terras raras por precipitação com ácido oxálico diretamente na solução de nitrato de urânio e complexação das impurezas com ácido etilenodinitrilo-tetraacético (EDTA). A descontaminação de tório e terras raras não é completa, atingindo-se 97%, além de estarem presentes outros contaminantes cationicos, como ferro, cobre, cádmio, chumbo, titânio, zircônio; daí a necessidade de complexá-los na forma aniônica, com EDTA, a fim de não serem retidos pela resina. O urânio é fixado como cátion UO_2^{2+} e os contaminantes aniônicos, como boro, molibdênio, fósforo e outros, além dos complexos com EDTA, são eliminados. A eluição do urânio é feita com sulfato de amônio e o eluído é constituído por uma solução de sulfato de urânio e sulfato de amônio.

A purificação por extração por solventes baseia-se nas propriedades de certos solventes orgânicos extraírem preferencialmente o nitrato de urânio e não os outros nitratos, e a facilidade com que o nitrato de urânio pode ser revertido à fase aquosa quando a fase orgâ

nica é contactada com água. Na CEQ-IEA /1,3/ a contactação é efetuada em colunas pulsadas de pratos perfurados, utilizando-se como fase orgânica uma solução de fosfato de tri-n-butila (TBP) - varsol (35 % v/v), e compreendendo três etapas:

a) Extração - contactação entre a solução de nitrato de urânio impuro (fase aquosa) e a mistura TBP-varsol (fase orgânica), com fluxos em contra corrente. O nitrato de urânio é seletivamente extraído para a fase orgânica segundo a reação: /12,13/



b) Lavagem - a fase orgânica contendo urânio que sai da coluna de extração, é lavada com uma pequena quantidade de água desionizada (fase aquosa), a fim de remover as impurezas que não foram possíveis de serem eliminadas totalmente na extração.

c) Reextração - transferência do urânio contido na fase orgânica lavada, para uma fase aquosa (água desionizada) e recuperação da fase orgânica, a qual será novamente utilizada na extração após tratamento adequado e acertada a composição solvente-diluyente.

1.2.3. Precipitação de diuranato de amônio

O processo utilizado na CEQ-IEA /1,3,14/ é descontínuo do tipo batelada, utilizando-se gás amoníaco como agente precipitante. Quando se trata de sulfato de urânio /5,6,15/, isto é, purificação por troca iônica, o DUA é precipitado de modo reverso, fazendo com que a solução seja introduzida sobre o mínimo de solução amoniacal e, enquanto a solução de sulfato de urânio é introduzida no reator químico de precipitação, o **NH₃** gasoso é borbulhado simultaneamente, de modo a manter o **pH** da mistura no intervalo 7,0-7,5, nunca permitindo cair abaixo de **pH** 6,0, pois do contrário inicia-se a coprecipitação do íon SO_4^{2-} , ocasião

nando sérios inconvenientes por ocasião da redução do urânio na obtenção de UO_2 .

O DUA é submetido à filtração a vácuo e lavagem com uma solução diluída de nitrato de amônio, e em seguida, secagem a $120-150^{\circ}C$ - por um período de 24-30 horas.

1.2.4. Preparação de UO_2

Os principais métodos de obtenção de UO_2 são desnitração de nitrato de uranilo e decomposição térmica de diuranato de amônio, do tricarbonato de amônio e uranilo ou de ácido peróxiurânico. O processo de desnitração /16,17,18/ envolve a concentração da solução de nitrato de uranilo por evaporação até a composição aproximada do nitrato de uranilo hexahidratado, e desidratação e desnitração do hexahidratado, - sob aquecimento, dando UO_2 ;19/,



O tipo de UO_2 obtido depende das condições pelas quais foram desenvolvidas a desnitração, podendo ser de quatro tipos:

a) Amorfo - obtido quando os gases de decomposição são rapidamente removidos do sistema.

b) Tipos I e II - obtidos por desnitração rápida em presença de álcool etílico ou ácido acético.

c) Tipo III - é a forma mais estável, pelo menos a altas temperaturas, e é obtido pela reação dos produtos de decomposição com a água, formando hidratos cristalinos que são posteriormente decompostos.

O processo de decomposição térmica do ácido peróxiurânico (calcinação ao ar a 400-500°C) /16,20/, baseia-se na perda simultânea de oxigênio e água, segundo a reação,



O tricarbonato de amônio e uranilo, um produto cristalino obtido por precipitação das soluções da ion uranilo com carbonato - hidrogeno carbonato de amônio, é facilmente decomposto por aquecimento - à temperatura relativamente baixa, (250°C) /21,22/,



Este sal, embora tenha menor conteúdo de urânio que os diuranatos, apresenta maior relação NH⁴/U, esta podendo ser usada com vantagem na redução a UO₂, por craqueamento) em tanto NH⁴ gerado *

O diuranato de amônio não é um composto de composição definida (NH₄)₂U₂O₇ sugere, mas sim de composição variável, segundo, principalmente, o método de precipitação. De acordo com Lister e Gillies /17/, a decomposição de DUA pode ser efetuada a 300°C em presença de ar, sem sinterização aparente do óxido resultante,

As propriedades físicas dos óxidos de urânio são influenciadas não só pela temperatura, mas também pela natureza do composto de partida (Tabela II),

1.2.5. Preparação de UO₂

A transformação de UO₃ a UO₂ é feita por redução com hidrogênio, amoníaco craqueado ou uma mistura sintética de hidrogênio e nitrogênio, em processos descontínuos ou contínuos, utilizando-se das mais variadas técnicas, como leito fluidizado e leito móvel, entre outras.

TABELA II - Propriedades físicas de UO_2 de várias origens.

PROPRIEDADES FÍSICAS	T I P O D E UO_2			
	N U	D U A	A P U	T A U
Densidade batida, g/cm ³	3,6 - 4,0	0,65-1,7	0,7-1,6	1,28-1,76-
Tamanho médio de partícula, μ	0,99	0,44-0,08	0,05	0,43
Tamanho médio de agregado, μ	22	80-110	90	-
Área superficial, m ² /g	0,73	0,16-0,90	1,4	2,30
Estado	cristalino	amorfo	amorfo	amorfo

NU nitrato de urânio

D U A - diuranato de amônio

A P U - ácido peróxiurânico

T A U - tricarbonato de amônio e urânio

Fonte: referências /10,23/

As propriedades físicas do UO_2 determinam a velocidade e a eficiência do processo de redução, além de ter grande influência nas propriedades físicas do U_3O_8 formado.

O efeito da composição do composto de partida e da temperatura de redução do UO_3 , por hidrogênio, nas propriedades físicas do UO_2 resultante, é dado na Tabela III.

1.2.6. Preparação de UF_4

O tetrafluoreto de urânio é usado como um intermediário na produção de urânio metálico e de hexafluoreto de urânio (UF_6); embora as mesmas reações químicas sejam usadas na sua preparação para ambos os usos, o critério de um produto satisfatório difere de um para outro. Os fatores que determinam o teor de UF_4 de um produto são numerosos e

TABELA III - Efeito da composição do composto de partida e da temperatura de redução do UO_3 , por hidrogênio, - nas propriedades físicas do UOp.

Composto de partida para preparação de ULV	Tamanho de partícula do UO_3	PROPRIEDADES DO UO_3			
		REDUÇÃO A 700°C		REDUÇÃO A 850°C	
		0 part. <i>M</i>	Sup.Esp. m ² /g	0 part.	Sup.Esp. m ² /g
Diuranato de amônio	0,08	0,032	17,40	0,086	6,40
Nitrato de uranilo	0,59	0,330	1,82	1,52	0,39
Tricarbonato de amônio e uranilo	0,43		1,90	0,39	1,60

0 part. ~ diâmetro de partícula
 Sup.Esp. - superfície específica
 Fonte: referência / 23 /

interrelacionados num modo complexo, sendo que o tipo de material de partida pode ser considerado como uma primeira variável. Além de a temperatura do leito de sólidos reagentes ter um efeito importante na velocidade e complementação das reações, o comportamento de um UO_3 depende do volume da amostra, do aparelho utilizado e a maneira detalhada - pela qual são desenvolvidas a redução e a fluoridretação / 16 / .

Essa etapa de preparação de UF^A será melhor estudada na capítulo que se segue, com o objetivo dessa dissertação de mestrado.

CAPÍTULO II

TETRAFLUORETO DE URÂNIO

II.1. INTRODUÇÃO

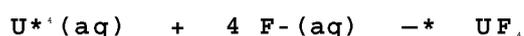
O UF_4 apresenta um papel relevante na tecnologia dos combustíveis nucleares. É um importante produto intermediário, do qual são produzidos urânio metálico e hexafluoreto de urânio. Em princípio, diversos outros compostos podem ser também usados para a produção do metal e do hexafluoreto; contudo, o uso de UF^6 é prescrito por considerações tecnológica e econômica. O uso direto de óxidos de urânio para a obtenção de UF_6 , utilizado no enriquecimento isotópico do urânio, por difusão gasosa, acarreta um grande gasto de flúor elementar, o qual é evitado se UF^6 for usado como intermediário, e, também, consideravelmente mais fácil obter urânio metálico do UF_4 do que dos óxidos, isto devido à maior reatividade de uma mistura do UF^6 com o agente redutor e o grande efeito térmico, que facilita a produção de um lingote monolítico do metal.

De acordo com o processo a que ele é submetido, o UF^6 deve apresentar certas especificações com respeito a sua pureza, ao teor de óxidos de urânio e de fluoreto de urânio, e também suas densidade aparente e composição granulométrica. A maior exigência técnica é observada para o tetrafluoreto destinado a preparação de urânio metálico. Deve conter não menos que 96% de tetrafluoreto, ser praticamente livre

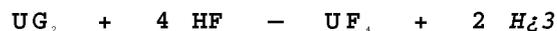
de Impurezas, ser anidro e ter densidade aparente suficientemente alta. No caso do teor de óxidos ser alto, verificam-se grandes perdas do metal com a escoria. Como durante a fundição é desenvolvida uma grande quantidade de calor, o tetrafluoreto não deve apresentar componentes voláteis, tais como água e amonea. Durante a fundição, o metal é ligeiramente contaminada com impurezas do agente redutor e do equipamento; por esta razão o UF₄ deve ser suficientemente puro para permitir um certo grau de contaminação durante esse processo. Deve, também, ser suficientemente denso. A carga para a fundição consiste do pó de tetrafluoreto e aparas de cálcio ou magnésio; quanta mais alta a densidade solta do UF₄, tanto maior é a densidade solta da carga, e tanto maior a quantidade de calor envolvida em unidade de volume da fornalha.

Quando o UF[^] é utilizado na preparação de UFg, os padrões podem ser menos rigorosos. O teor de UO₂F₂ e de óxidos no produto é completamente determinado por consideração do preço de flúor. A produção de UF₅, volátil, é uma eficiente operação de purificação: o urânio é purificado de todos os elementos que formam fluoretos não voláteis. Por esta razão o teor permissível de impurezas no UF[^] é muito mais alto da que para o tetrafluoreto metalúrgico. A fluoração de UF[^] é uma reação heterogênea cuja eficiência depende grandemente das condições de contacto das fases. Uma alta porosidade do sólido e uma grande superfície específica favorece uma reação mais rápida; contudo, devido a natureza altamente exotérmica do processo, é possível sobre-aquecimento, com conseqüente fusão do material. O UF₄ de qualidade metalúrgica é também adequado para a preparação de UFg, devido as suas propriedades físicas /16a,23a,24,25/.

Na preparação de UF₄ existem duas linhas principais: uma a quosã, baseada na precipitação de UF₄, o qual é praticamente insolúvel em água, a partir de soluções de compostos de U-TAZ,



o outro envolve reação de vários compostos de urânio, particularmente o UOg, com agentes fluorados gasosos, a elevadas temperaturas, por exemplo,



II.1.1.1. Preparação de UF⁴ por via aquosa

O UF₄ foi primeiramente preparado pela ação de HF aquoso (ácido fluorídrico) sobre o U⁴Og (H.Herman, 1861) /26/. A reação é vigorosa e produz uma solução amarela, juntamente com um resíduo verde insolúvel. A composição desse resíduo foi determinada por H. C. Bolton ... (1866) /26/ como sendo UF₄,

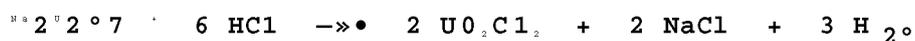


Esse UF₄ é muito difícil de flitrar e de lavar. Bolton obteve um produto mais facilmente filtrável pela redução de uma solução quente de fluoreto de urânio com cloreto estânico e adição periódica de ácido fluorídrico. Soluções de uranato de amônio ou tricarbonato de amônio e urânio em ácido fluorídrico, também produziram um UF₄ facilmente filtrável.

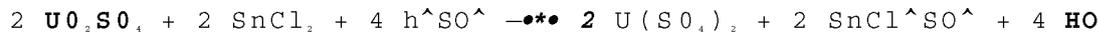
Processos de preparação de UF₄ em soluções aquosas foram desenvolvidos principalmente pelos britânicos, sendo que as diversas modificações são todas baseadas nos trabalhos de Bolton, e consistem, essencialmente, em reduzir soluções de fluoreto, cloreto ou sulfato de urânio para o estado tetravalente e precipitar o UF₄ pela adição de ácido fluorídrico. Vários compostos de urânio tem sido empregados como materiais de partida, bem como uma variedade de agentes redutores, sendo o cloreto estânico - ácido fluorídrico um dos processos utilizados. Dissolvendo uranato de sódio em excesso de ácido fluorídrico e reduzindo a solução com cloreto estânico à temperatura de ebulição,, obteve-se um produto com 99% em UF₄ (A. V. Grosse) /26/,



Repetição deste trabalho (B. G. Harvey e G. O. Morris) /26/ - mostrou contudo que o UF_4 assim obtido estava invariavelmente contaminado com NaF (4 a 5% após secagem a 100°C). Como NaF é um contaminante indesejável, fez-se esforço para preparar UF_4 livre de sódio, e isso foi possível utilizando-se uranato de sódio ou diuranato de sódio, em solução de ácido clorídrico ou sulfúrico, em vez de ácido fluorídrico. Por exemplo, UF_4 contendo menos de 0,1% de sódio pode ser obtido dissolvendo primeiro o diuranato de sódio em excesso de ácido clorídrico,



A fim de se obter um precipitado mais facilmente filtrável, são requeridos eficientes agitação e aquecimento, e adição de ácido fluorídrico lentamente e em grande excesso (100%). A cinética da redução com íons estanosos (Sn-II) foi estudada /26/ e os resultados foram compatíveis com uma fraca reação iônica, sendo que a velocidade aumenta rapidamente com a temperatura entre 17 a 110°C , além do excesso de ácido clorídrico também tender aumentar a velocidade de redução. Entre tanto, para redução rápida, a solução deve estar tão quente quanto possível, podendo-se obter completa conversão (92-97%), mas são muito sérios os problemas de corrosão com respeito ao manuseio de soluções quentes contendo ácidos clorídrico e fluorídrico. Esse processo foi modificado usando ácido sulfúrico em vez de clorídrico, permitindo o uso de vasos forrados com chumbo,



contudo, uma complexidade é introduzida pelo fato que o $\text{U(SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, parcialmente solúvel, pode ser precipitado e contaminar o UF_4 .

Estudos com respeito a dissolução de UO_2 por vários ácidos mostraram que as soluções de cloreto ou sulfato de urânio poderiam ser obtidas pela reação de UO_2 com ácido clorídrico ou sulfúrico, na presença de um agente oxidante, por exemplo, ácido nítrico /26/,



Usando uma quantidade de ácido nítrico um pouco inferior à estequiométrica (85%) é possível obter soluções livre de excesso desse ácido. Devido aos problemas relativos à corrosão o ácido clorídrico foi substituído pelo sulfúrico, sendo que o UO_2 dissolve-se completamente em mistura de ácido sulfúrico e nítrico /26/,



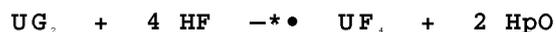
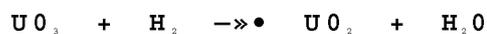
o sulfato de urânio e reduzido com cloreto estânico e, então o UF_4 pode ser precipitado pela adição de ácido fluorídrico.

II.1.2. Preparação de UF_4 usando agentes fluorados gasosos

O UF_4 , quando preparado de soluções aquosas frequentemente contém grandes quantidades de oxicompostos; um produto anidro e livre de oxigênio pode ser obtido pelo tratamento de compostos de urânio, usualmente óxidos, com agentes fluorados gasosos, normalmente HF anidro (fluoridreto).

11.1.2.1. Preparação de UF⁴ por fluoridretação de UO₂

Neste caso, primeiramente o UO² é reduzido com hidrogênio e o UO² resultante é tratado com HF anidra à pressão atmosférica,



A fluoridretação é uma reação relativamente lenta, e sua velocidade não mostra muita dependência da temperatura acima de 350°C /26/. É recomendado o uso de grande excesso de HF. Na utilização de UO₂ como material de partida, após redução por H₂ nas condições usualmente empregadas para UO₂ (650-880°C e pressão atmosférica), obtém-se um produto de composição UO₂,24 ou UOg.5UOg, o qual quando tratado com HF produz uma mistura de UF₄ e UC-pF⁴ /26/,



11.1.2.2. Preparação de UF⁴ por reação de UO₂ com NH₃ e HF gasoso

Esse processo consta apenas de uma etapa e consiste na passagem de uma mistura de NH₃ e HF pelo UO₂ a 660-750°C /26/. A reação é muito rápida e produz UF₄ de alta pureza, sendo que, do ponto de vista da conversão, o procedimento NH³-HF é superior ao H₂-HF.

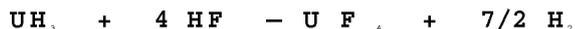
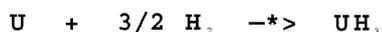
11.1.2.3. Preparação de UF⁴ pela reação de óxidos de urânio com hidrocarbonetos fluorados (Freon) a altas temperaturas

Muitos óxidos de metal podem ser convertidos a fluoretos por reação com hidrocarbonetos fluorados. Krasny-Ergen e Health (1946)/26/ estudaram o comportamento de UO₂ na presença de certos hidrocarbonetos fluorados, e um grupo de Universidade de Brown /26/ desenvolveu métodos satisfatórios para a preparação de UF₄ por essa técnica. Foram es-

tudadas reações de UO_2 , UO_3 e U_3O_8 com Freon 11 (CCl_3F), 12 (CCl_2F_2), 21 ($CHCl_2F$), 113 ($C_2Cl_2F_4$), 114 ($C_2Cl_4F_2$) e refrigerante C-716 (VF_2) e verificaram que a preparação com mais sucesso foi aquela que usou UO_3 com Freon 114 a $70^\circ C$. Outro UF_4 de boa qualidade foi preparado pela reação de Freon 12 com UO_2 , mas o produto tem uma menor densidade média que o obtido de Freon 114 e frequentemente aderiu aos botes de reação (grafite).

11.1.2.4. Preparação de UF_4 a partir de urânio metálico ou de hidreto de urânio (UH_3) por fluoridretação a altas temperaturas

Uma técnica de preparação de UF_4 a partir de urânio metálico utiliza duas reações consecutivas,



Primeiramente o urânio metálico é convertido em hidreto a $250^\circ C$, e depois a UF_4 a $200^\circ C$. Para obter completa conversão é necessário eficiente agitação, pois em sistema estático há o problema de embolotamento do leito de reação. O hidreto de urânio decompõe-se a $500^\circ C$, e isso é aproveitado para se ter uma boa conversão a UF_4 , tratando-se com HF a essa temperatura ;26/.

11.1.2.5. Preparação de UF_4 pela reação de UO_2 com bifluoreto de amônio

O processo utilizado pelos belgas é desenvolvido da seguinte maneira /27/:

a) Redução do UO_2 com H_2 a $600^\circ C$,

b) Reação de UO_2 com NH_4HF_2 a $150^\circ C$,



c) Decomposição do NH_4UF_6 a vácuo e 500°C ,



Para recuperar parte do reagente utilizado (NH_4HF_2) faz-se a reação do NH_3 liberado na última reação com HF.

Existem outros processos de preparação de UF_6 , utilizados apenas em casos especiais, tais como: reação de UCl_4 com HF, reação de $\text{UO}_2(\text{HPO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ com HF, reação de óxidos de urânio com NH_3 , reação de UCl_4 com ácido fluorídrico /26/. Nenhum deles, até agora, é usado em escala industrial.

II.2. PROPRIEDADES QUÍMICAS DO UF_6

————— 4

O UF_6 é um sólido cristalino verde, podendo ser considerado quimicamente uma substância estável. Em suas propriedades físicas assemelha-se a outros fluoretos tetravalentes, principalmente 2rF_2 , HfF_4 e ThF_4 ; as diferenças químicas surgem principalmente pelo fato de o urânio poder existir num número de estados de valência diferentes, enquanto que os três outros elementos são exclusivamente tetravalentes em seus fluoretos /26/.

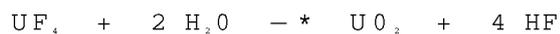
II.2.1. Comportamento em água

A solubilidade de UF_6 em água é uma função da temperatura /23/,

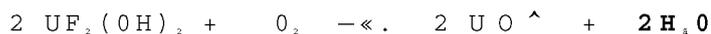
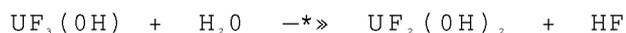
<u>Temperatura</u> ($^\circ\text{C}$)	<u>Solubilidade</u> (mg/l)
0	7,1
25	23,8
60	95,2

11.2.2. Vapor de água (pirohidrólise)

O UF_4 , quando tratada com vapor de água e remoção rápida do HF formado e/ou excesso de vapor de água, será convertido a UO_2 , sendo essa reação acentuada com o aumento da temperatura. Essa reação é muito lenta abaixo de $150^\circ C$ e torna-se rápida a $600^\circ C$, sendo essa a temperatura utilizada na prática /28/,



Quando o vapor de água contém oxigênio, a hidrólise do UF_4 é acompanhada pela formação de UO_2F_2 /23/,



A conversão hidrolítica de UF_4 a óxidos de urânio tem sido adaptada como método analítico para a determinação de flúor em UF_4 /28/.

A completa hidrólise é obtida usando vapor super-aquecido num aquecedor de quartzo, e o HF é coletado num condensador de platina e determinado por titulação. A mesma técnica é usada para a conversão de UF_4 a UO_2 e depois a U_3O_8 para determinação espectrográfica de elementos traços.

11.2.3. Agentes oxidantes

A reação entre oxigênio (ou ar) e UF_4 ocorre rapidamente a temperaturas acima de $800^\circ C$, sendo completa na ausência de vapor de água /23a,26,29,30,31/,



Essa reação é usada em laboratório para preparação de UF_6 ,

mas é também de interesse tecnológico, porque é possível preparar o UF₆, será usar fluor elementar.

O fluor elementar reage com UF⁶ acima de 250 C formando U₂F₁₀ /23a,26/,



Ácidos oxidantes dissolvem o UF⁶ rapidamente, como é o caso do ácido perclórico. O ácido nítrico ataca o UF⁶ muito fracamente, sendo essa reação acentuada com a presença de ácido bórico, pela associação de íons fluoretos com o boro, segundo a reação /23a,26/,



II.2.4. Agentes redutores

Hidrogênio puro e urânio metálico reduzem o UF⁶ a UF₄, e os metais alcalinos reduzem o UF⁶ a urânio metálico. Cálcio e magnésio são os metais preferencialmente usados para a redução do UF⁶ a urânio metálico /26/.

II.3. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO UO₂F₂

É interessante conhecer as propriedades químicas do UO²F₂, pois este fluoreto pode aparecer junto ao UF⁶ e está com ele relacionado em diversos processos.

O UO₂F₂ é estável ao ar a 300°C, sendo que acima disso ocorre pequena decomposição a U₂O₇, tornando-se rápida em temperaturas acima de 750°C, sendo a reação mais provável /16/,



A reação de UO₂F₂ com H₂ resulta numa mistura de UF₄ e UO₂,

numa razão dependendo da temperatura e provavelmente da altura do leito /16/,

$$UD \frac{F}{2} \frac{4}{d} H \frac{-\bullet}{2} \gg x UF \frac{4}{Q} (1-x) UO \frac{4}{d} \frac{2(1-2x)}{2} HF + 2x H, \frac{0}{2}$$

onde, $1/2 \hat{x} \hat{0}$

O UO_2F_2 sublima num fluxo de HF anidro aproximadamente a $540^\circ C$ /32/, sendo seu mecanismo aparentemente complexo e ainda não está completamente esclarecido. A sublimação ao ar ou hélio ocorre por um processo de primeira ordem, acima de $850^\circ C$ /33/.

II.4. PROPRIEDADES FÍSICAS DO UF₄,

11.4.1. Ponto de Fusão

P.F. » $960 \pm 5^\circ C$, determinado por pirômetro ótico /26/.

11.4.2. Volatilidade

O UF_4 não é apreciavelmente volátil em N_2 , seco a $800-880^\circ C$; a pequena quantidade de volatilização observada pode ser atribuída à presença de UO_2F_2 /26/.

11.4.3. Propriedades cristalográficas

Tetrafluoreto de urânio é um sólido verde, que tem duas espécies polimórficas. Abaixo de $833^\circ C$ é monoclinico, e acima dessa temperatura apresenta uma modificação ³ /34/.

O **UF₄** obtido por sublimação a vacuo a $1000^\circ C$ consiste de cristais verdes em forma de agulhas de vários milímetros de comprimento e acima de $0,5$ mm de diâmetro. A maioria delas aparecem unidas em

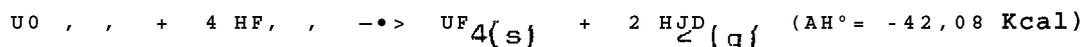
paralelo ao longo da agulha. Os cristais são triclinicos e quando unidos simulam um sistema monoclinico simétrico /26/.

11.4.4. Densidade

A densidade do UF⁶ calculada por dados de difração de Raio X é de 6,70 ± 0,10 g/cm³ /23a,34/, e a determinada por imersão em álcool tem sido relatada como 6,95 e 6,43 g/cm³ /26/. A densidade aparente depende do método de preparação e varia entre 1,5 e 3,5 g/cm³. As densidades máximas são obtidas por métodos a altas temperaturas (fluoridre- tação de UO², redução de UFG com H²), e as densidades mínimas, por com postos que foram precipitados de soluções aquosas e então desidratados /16a,23a/.

11.4.5. Dados termodinâmicos

A fluoridretação de UO₂ pode ser descrita pela seguinte equação;/26/



Características termodinâmicas de algumas reações de interes se na preparação de UF⁶, pela fluoridretação de UO₂, são apresentadas na Tabela IV.

Alguns valores para calor e energia livre de formação e de entropia encontrados em literatura:

$$\Delta H^\circ = -443 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta F_y^\circ = -421 \text{ Kcal/mol} \quad /35/$$

$$\Delta S^\circ = 36,93 \pm 0,2 \text{ cal/mol} \cdot ^\circ\text{C}$$

TABELA IV - Características termodinâmicas de reações de importância na produção DE UF¹⁶

REAÇÃO	ΔH° Kcal/at.g U		ΔF° Kcal/at.g U	
	25°0	500°C	25°C	600°C
UF ₄ (s) + 2 H ₂ O(g)	- 43,2	- 41,3	- 31,2	- 7,0
UF ₄ (s) + H ₂ (g)	- 29,8	- 29,6	- 21,1	- 4,7
UF ₄ (s) + 1/3 UF ₆ (g) + 4/3 H ₂ O(g)	- 30,4	- 29,1	- 20,8	- 2,3
UF ₆ (g)	- 5,0	- 75	0,2	11,6

$$\Delta H^\circ = - 443 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta F^\circ \llcorner - 421 \text{ Kcal/mol} \quad /23,36/$$

$$\Delta S^\circ = 36,1 \text{ cal/mol} \cdot ^\circ\text{C}$$

$$\Delta H^\circ \gg - 446 + 2 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta F^\circ_f - 424,6 \text{ Kcal/mol} \quad /26/$$

$$\Delta S^\circ \gg 36,13 \text{ cal/mol} \cdot ^\circ\text{C}$$

A entalpia e a energia livre da fluoridretação de UO_2 , a 100°C , pode ser calculada pelas equações /23/:

$$\Delta H^\circ \llcorner - 41130 - 5,0 T + 5,1 \cdot 10^{-3} T^2 - 2,9 \cdot 10^5 T^{-1}$$

$$\Delta F^\circ \llcorner - 41130 + 26,0 T - 5,1 \cdot 10^{-3} T^2 - 1,45 \cdot 10^5 T^{-1} + 5,0 T \ln T$$

Alguns valores para a constante de equilíbrio da reação de fluoridretação de UO_2 /23/:

<u>Temperatura</u> ($^\circ\text{C}$)	<u>K</u>
200	$1,8 \cdot 10$
400	$2,4 \cdot 10^*$
600	$1,7 \cdot 10^{-2}$

II.5. CINÉTICA DA REAÇÃO DE FLUORIDRETAÇÃO DE UO_2

A velocidade para a qual uma dada amostra de UO_2 reage com HF é grandemente influenciada pelas suas propriedades de estado sólido (área superficial, granulometria, porosidade), além das impurezas contidas no material de partida. A velocidade de fluoridretação procede - mais rapidamente à medida que a temperatura é elevada; entretanto, em temperaturas acima de 350°C , inicia-se um processo de sinterização da camada de UF_4 , o que pode trazer sérias limitações de conversão, con-

forme o nível de temperatura.

Segue-se um resumo dos estudos realizados por outros autores com respeito à fluoridretação de UO_2 .

II.5.1. Efeitos da temperatura e do tipo de UO_2 /16,17/

O UO_2 obtido pela calcinação de DUA e redução do UO^+ produzido consiste de grandes agregados de partículas pequenas com uma área superficial relativamente grande. A fluoridretação é muito rápida a baixas temperaturas, mas para temperaturas onde a sinterização é evidenciada, observam-se quantidades relativamente grandes de UO^+ não reagido. O UO_2 proveniente de UO^+ obtido pela desnitração de nitrato de urânio possui tamanho intrínseco de partícula grande (menor área superficial) e um menor grau de agregação. A reatividade inicial de fluoridretação é menor que no caso de material derivado de DUA, e a sinterização só é evidenciada a uma temperatura mais alta. O UO^+ preparado pela conversão de DUA a U^+O_2 e redução deste, tem um tamanho intrínseco de partícula e área superficial semelhante ao material proveniente da desnitração, mas o tamanho de aglomerado é consideravelmente maior. Consequentemente a reatividade a baixa temperatura é intermediária entre o UO_2 de DUA via UO^+ e UO^+ de UO^+ da desnitração, e a variação de sua reatividade com a temperatura é semelhante ao UO^+ obtido por -desnitração, exceto que, devido ao maior grau de aglomeração, o efeito da sinterização é observado a uma temperatura menor.

O efeito da sinterização é mais importante na etapa de fluoridretação uma vez que o fluoreto tem ponto de fusão mais baixo que o óxido. A sinterização ocorre a uma velocidade determinada pela temperatura do sólido e também pelo tamanho intrínseco de partícula e estado de agregação do material de partida. Em temperaturas elevadas o processo de sinterização produz núcleos de UO_2 não reagido, os quais ficam

inacessíveis ao gás reagente (HF). O UO_2 constituído de grandes e densos agregados de partículas muito pequenas reage melhor a uma determinada temperatura, apresentando sinterização marcante na fluoridretação.

11.5.2. Efeito da temperatura programada

Completa fluoridretação de UO_2 se processa mais rapidamente quando as condições de reação escolhidas minimizam a sinterização do aglomerado e o embolotamento do leito. Observou-se que pode obter um produto livre de embolotamento se a fluoridretação for iniciada a uma temperatura de cerca de $200-250^\circ C$ e aumentá-la gradualmente até a temperatura desejada / 37 /. Retardando a reação durante a fase inicial de conversão, o calor de reação pode ser melhor dissipado e a temperatura dos sólidos impedida de aumentar acima da temperatura do fluxo de gás, minimizando o processo de sinterização.

11.5.3. Efeito da diluição do HF com vapor de água

A velocidade de fluoridretação de UO_2 é grandemente diminuída com o aumento da diluição do HF com vapor de água. Observou-se que existe uma temperatura ótima para cada mistura HF- H_2O isto é, uma temperatura onde a conversão é máxima /38/.

11.5.4. Tratamento de ativação do UO_2

Métodos para aumentar a reatividade de UO_2 , não reativos ou pouco reativos foram estudados por Bard e colaboradores /39/. A ativação de agregados de UO_2 foi obtida somente com a redução do tamanho de partícula até aproximadamente o tamanho do cristalito. Além disso, simultâneas reações de oxidação do UO_2 , a U_3O_8 se U_2O_7 redução a baixas temperaturas, produzem UO_2 muito reativo. A reatividade do produto depende do tempo e da temperatura da reação de oxidação.

II.5.5, Efeito das impurezas na fluoridretação

Sulfato - a presença de sulfato no UO^{\wedge} melhora muito pouco a reatividade do UO_2 na fluoridretação, sendo que essa pouca melhoria adicional é obtida quando a faixa de SO^{\wedge} no UO_2 é aumentada além de cerca de 700 ppm /16/. Tem-se usado ácido sulfúrico, ácido sulfâmico, enxofre e sulfato de amônio como meio de adição de SO^{\wedge} na desnitração de nitrato de uranilo a UO_2 /40/.

Amônio - a adição de NH^{\wedge} ao nitrato de uranilo antes da desnitração aumenta a reatividade do UO^{\wedge} , sendo seu efeito de menor intensidade que o SO^{\wedge} na reação de fluoridretação /41/.

Sódio - a presença de Na afeta seriamente a completação da reação de fluoridretação a $590^{\circ}C$, pois pequenas quantidades de Na no UOp (menos que 100 ppm) inibem a reação /42/. Se esta reação é desenvolvida em temperaturas abaixo de $475^{\circ}C$ esse efeito é pequeno. Na redução o sódio não tem efeito quando em quantidades abaixo de 500 ppm. Uma explicação é que provavelmente o cátion sódio se concentra na superfície do óxido produzindo uma concha sinterizada durante a fluoridretação, tornando difícil a passagem do gás para o interior da partícula /16/.

Potássio - o íon potássio produz efeito inibidor semelhante ao sódio, mas uma quantidade maior foi necessária para mostrar um efeito a $700^{\circ}C$ /42/.

II.6. REAÇÕES COLATERAIS

II.6.1. Fluoridretação de UO_2

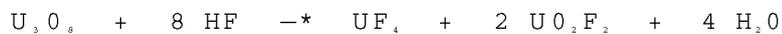
A reação,



é muito menos reversível que a correspondente com UO_2 . Essa reação procede muito mais rapidamente em baixa temperatura que a reação com UO_2 sendo que a velocidade é quase que independente da temperatura* não se notando nenhuma evidência de embotamento do leito na faixa de temperatura de 100-500°C. A diluição do gás reagente com vapor de água tem muito menos efeito inibidor nesta reação do que na do UF_4 /16/.

II.6.2. Fluoridretação de U^+Og /16/

O octóxido de triurânio reage rapidamente, a quente, com o fluoridreto:



O U_3O_8 comporta-se como uma mistura de UO_2 e UO_3 exceto para considerações cinéticas. Os óxidos intermediários entre UO_2 e U_3O_8 reagem similarmente como por exemplo:



II.6.3. Oxidação do UF_4

A reação entre oxigênio (ou ar) (vide II.2.3.) e UF_4 ocorre rapidamente em temperaturas acima de 800°C. Se está presente vapor de água, o produto da reação é quase que exclusivamente UO_2F_2 , formado por sucessivas reações de hidrólise e oxidação ;29/. Na ausência de vapor de água a reação é completa,



Os produtos após a oxidação de UF_4 durante 4 horas a 870°C foram UF_4 (gasoso) e um resíduo de UO_2F_2 , e U^+Og , enquanto a reação cor

respondente a 930°C deu apenas um resíduo de U_2O_3 , além do **UF**, isso - devido a decomposição do UO_2F_2 , Que se acentua em temperaturas acima de 750°C /16/,



II.6.4. Hidrolise de UF

Reação com vapor de água, (vide II.2.2.)



A fluoridretação requer um excesso de HF e/ou remoção rápida de H_2O , e a hidrólise de UF_6 requer excesso de H_2O e/ou remoção rápida de HF. Observações indicaram que a hidrólise é muito fraca abaixo de 150°C, sendo que o UF_6 pode ser aquecido em ar úmido nessa temperatura por dias, com pouca ou nenhuma reação /26/. A 600°C a reação é rápida e se completa em 2 horas e meia /28/.

11.7. AVALIAÇÃO DA REAÇÃO/IDADE DO UO_2

Os fatores que determinam o teor de UF_6 de um produto, preparado por redução de UO_2 e fluoridretação do óxido, sob um conjunto de condições particulares, são numerosos e interrelacionados num modo complexo, sendo uma primeira variável o tipo de UO_2 utilizado.

11.8. QUALIDADE DO PRODUTO DE FLUORIDRETAÇÃO

Existem várias condições de operação mais ou menos independentes, que podem variar afetando a qualidade do produto da fluoridretação. Os fatores mais comuns neste caso são: variação da tipo ou qualidade do UO_2 ; variações físicas que podem aumentar a corrosão ou erosão e dificuldades mecânicas resultando na exposição do interior do re

ator ao ar.

A qualidade do UO^{\wedge} é talvez o mais importante efeito na qualidade do UF^{\wedge} . A maioria das impurezas presentes no UO^{\wedge} passarão para o UF^{\wedge} , e desde que o UO_{2} , utilizado seja proveniente de uma redução incompleta do UO_{3} , causará a presença de UO_{2} e/ou $U_{2}O_{3}$ no UO^{\wedge} . os quais refletirão diretamente no UF_{6} , aparecendo como $U^{\wedge}Fg$, neste caso um produto indesejável. A causei mais comum de uma mudança do tipo de UO_{2} é - uma mudança no tipo do UC, utilizado. As variações do tipo de UO_{2} podem ocorrer simplesmente com pequenas diferenças no procedimento de preparação do UO^{\wedge} ; tempo de aquecimento, temperatura de aquecimento, - quantidade e tipo de aditivo (ex: sulfato) ou combinações dessas variáveis. A temperatura de redução do U^{\wedge} também corresponde a um importante fator da reatividade do UO_{2} . Se for utilizada uma temperatura muito baixa, resultará redução incompleta, causando um aumento no teor de UO_{2} no UF_{6} .

Impurezas metálicas no UO_{2} podem ocorrer ou porque estão no UO^{\wedge} ou introduzidas pela corrosão ou erosão do reator.

A presença de UOF_{4} no UF_{6} , além de ser conseqüente de uma redução incompleta de UO^{\wedge} , pode ser também devido a hidrólise e oxidação simultâneas de UF^{\wedge} , e reação de UF^{\wedge} com oxigênio, sendo esta a menos provável de acontecer.

O UF^{\wedge} para ser utilizado na preparação de urânio metálico - deve apresentar baixo teor em oxicompostos (fluoreto de urânio e óxidos de urânio, estes caracterizados como "insolúvel em oxalato de amônio" - I.G.A.). Segundo os padrões canadenses /43/ o produto da **fluoridreção** deve conter no mínimo 98,8% em UF_{6} , e um máximo de 0,7% em $UO_{2}F_{2}$ e 0,5% em **I. O. A.**, além de apresentar densidade batida de aproximadamente **3,4** g/cm³. Para uso na preparação de UF_{6} , o teor de UF^{\wedge} no

produto da fluoridretação não é fixo, dependendo principalmente do balanço económico entre o custo de HF e de F_2 requerido para converter o tetrafluoreto a UF⁶. De acordo com os dados apresentados pela Mallinckrodt Chemical Works /44/ são feitas as seguintes limitações para o produto da fluoridretação, em reatores de leito fluidizado de dois estágios, a ser usado na preparação de urânio metálico: UF⁶ = 96,5% min. UO₂F₂ m 2,3% máx. e I.C.A. = 1,2% máx. Para o UF⁶ esse relatório não faz nenhuma restrição para o UF⁶, mas produtos da fluoridretação contendo até cerca de 5% em I.Q.A. e 4% em UO²-⁶ podem ser utilizados na fluoração, isto é, na transformação de UF⁶ em UF⁶ com flúor elementar.

II.8.1. Análises típicas de UF⁶

"United States Atomic Energy Commission" (valor médio)/15a/

"Metal Grade"

UF⁶ <>••• o O T» » A » 96,5%

I • Q • A » 1,0%

UO₂F₂ 2,0%

Densidade batida 3,5 g/cm³

Impurezas ppm (sobre U)

Fe 35

Ni 15

Cir* •••••*••••• 63

Gu 3

"Atomic Energy of Canada Limited - Refinaria de Port-Hope"

/43/

"Metal Grade"

UF⁶ 98,8%

I.O.A 0,5%

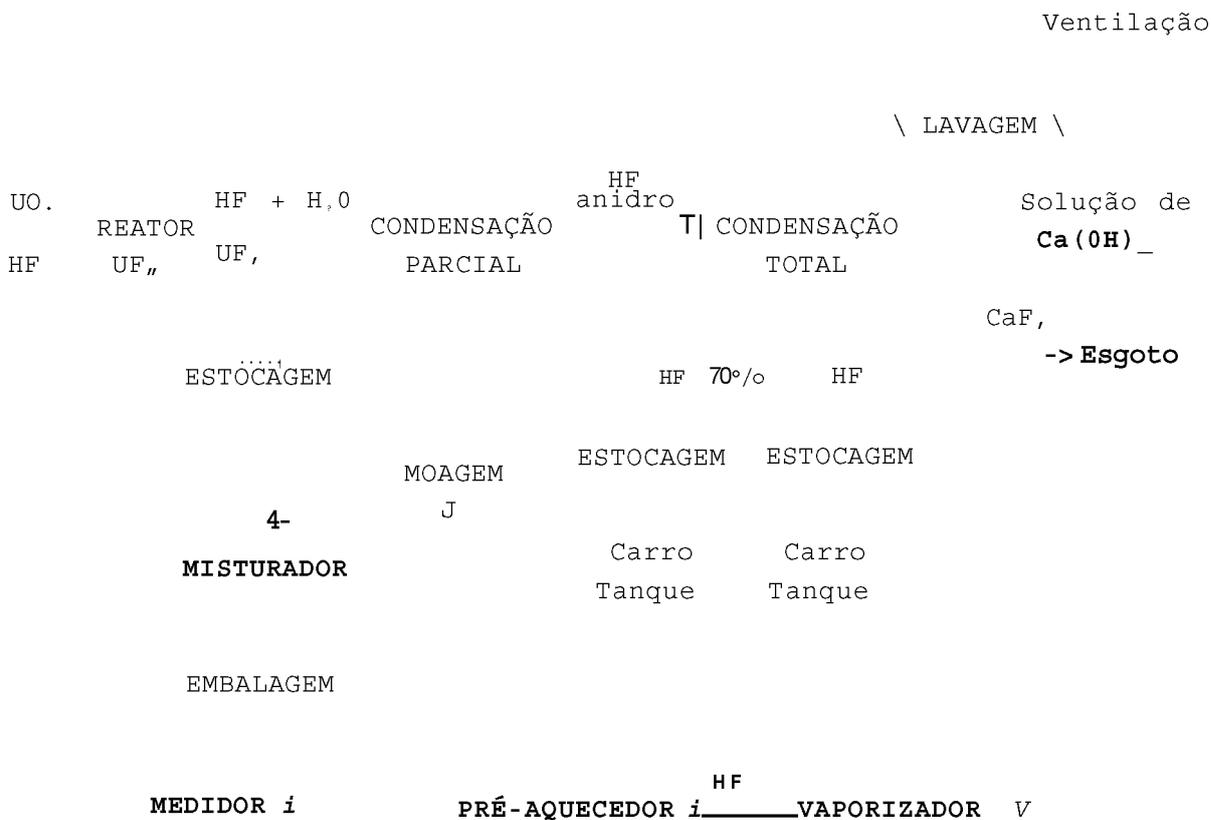
UO₂F₂ 0,7%

Densidade batida 3,4 g/cm³

Impurezas	ppm (sobre U)
Cd . _____	0,1
Cr	10
Fe	60
Mn	3
Ni	100

II. 9. MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE UF,

A preparação de UF[^] a partir de UO₂ e HF pode ser esquematizada segundo o diagrama:



Primeiramente foram utilizadas processos em batelada (descontínuos) na preparação de UF⁶, onde se utilizaram reatores semelhantes aos usadas na etapa de preparação de UO₂. Após 1951, tais processos contínuos foram utilizados com sucesso, em grande escala. Um deles foi baseado no reator de leito agitado desenvolvido pela Mallinckrodt-Chemical Works (St. Louis) /45/, e o outra, baseado no reator de bandeja vibratória, desenvolvido pela Union Carbide Nuclear Co. (Tennessee) /46/. Ambos provaram ser mais econômicos e mais seguros que os reatores descontínuos. Depois foram desenvolvidos novos processos baseadas nos reatores de leito móvel /47/ e de leito fluidizado /48,49/.

O processo em batelada utilizado pela Mallinckrodt /50/ é constituído de uma caixa de aço, montada num forno a gás, e dentro dela quatro bandejas dispostas de modo tal que o gás reagente entra pela parte inferior e sai pela superior, como mostra a Figura 3; são acoplados cinco reatores de modo que o gás passa por todas as bandejas antes de seguir para um sistema de tratamento (absorção do HF residual). O UO₂ é colocado em bandejas de aço inoxidável e reduzido a UOg com H₂, ou NH₃ craqueada em temperatura próxima de 815°C durante 6-8 horas, tempo suficiente para assegurar completa conversão. O UO₂ é resfriado em N₂ e transferido para bandejas de monel e exposto ao HF anidro, numa temperatura próxima de 565°C, durante 20-30 horas. O UF⁶ é resfriado em Ng e empacotado. Esse processo exige intensa ventilação e controle dos equipamentos de segurança, visto que o carregamento e a descarga das bandejas e embalagem do produto são feitas manualmente.

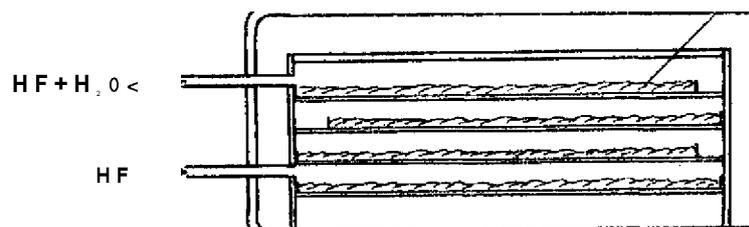


FIGURA 3 - Preparação de UF⁶ em batelada (Mallinckrodt Chemical Works)

Dentre os processos contínuos de preparação de UF⁶ citam-se:

Processo de leito agitado - os sólidos são transportados através de tubos horizontais de inonel, por meio de roscas da Hastelloy C, recebendo em contra corrente um fluxo de HF. O sistema utilizado pela National Lead Co. /45/ consta de três reatores, onde os sólidos caem por gravidade de um para outro.

Processo de bandeja vibratória - consiste de uma bandeja alongada, encaixada num forno elétrico, a qual é montada de modo a ser vibrada periodicamente (Union Carbide Nuclear Co. /46/).

Processo de leito fluidizado - o reator desenvolvido pela Argonne National Laboratory /48/ possui três leitos fluidizados, separados por pratos perfurados. O UF⁶ é alimentado no topo dessa unidade, onde é fluidizado pela corrente ascendente de gás fluorídrico. O gás é mantido numa velocidade tal que as partículas sólidas permanecem em constante movimento sem serem carregadas totalmente pelo fluxo de gás. Nesse estado a mistura sólido-gás comporta-se como um fluido, e se adicionar mais sólidos, haverá o transbordamento de um estágio para o inferior, através de um duto próximo à parede do reator. As vantagens desse tipo de reator estão na excelente transferência de calor e de massa, características do leito fluidizado.

Processo de leito móvel - consta de dois tubos verticais acoplados (um de aço inoxidável para a redução e outro de monel para a fluoridretação), onde o UF⁶ é alimentado no topo da coluna, e movimentando-se por gravidade, recebendo em contra corrente um fluxo do gás - reagente /47/.

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

III.1. INTRODUÇÃO

Um dos objetivos do presente trabalho, considerado mesmo como o de maior importância, é o treinamento da equipe responsável pela instalação e pela operação da unidade piloto de preparação de UF^6 , em regime contínuo (reator de leito móvel}. Este treinamento visa principalmente o aprendizado no manuseio do fluoridreto (HF) e a assimilação da tecnologia de preparação de tetrafluoreto de urânio, e também, a produção de uma certa quantidade de UG_2 e de UF^6 , com características próprios para serem usados nas operações iniciais da referida unidade piloto. Esta unidade piloto visa a fabricação de UF^6 para uso na preparação de urânio metálico (Coordenadoria de Metalurgia Nuclear - I.E.A.) e para a conversão em hexafluoreto de urânio (UF_6) em futura programação na C.E.Q.-I.E.A.

Tanto a qualidade do UF^6 , bem como o controle das reações empregadas para a sua obtenção, estão fundamentalmente relacionados ao material de partida, no caso, o diuranato de amônio (DUA); daí a necessidade de se estudar separadamente cada etapa requerida para a obtenção de UF_6 , a partir daquele sal, e após esse estudo, iniciar a produção de UF_4 , em regime descontínuo.

Como já foi mencionado, os estudos de preparação de UF[^] a partir de DUA foi dividido em duas partes: obtenção de UO[^], e sua transformação a UF[^]. Dada a dependência entre estas duas etapas, os programas de trabalho foram elaborados de modo a ser possível realizá-los simultaneamente, podendo os resultados serem confrontados de imediato, e permitindo uma melhor esquematização das experiências posteriores.

Esta dissertação apresenta, portanto, um estudo realizado - em laboratório, das condições mais apropriadas de preparação de UF[^], - por fluoridretação de UO₂, obtido de DUA, visando coletar dados e experiência suficientes para a instalação e operação de uma unidade semi-piloto, finalizando a etapa de treinamento do grupo responsável pela operação da unidade piloto de preparação de UF[^], em processo contínuo.

III.2. EQUIPAMENTO EMPREGADO

III.2.1. Critérios para a escolha do equipamento

A preparação de UF[^] por processo em batelada poderia ser economicamente não viável, mas no nosso caso isso se justifica, visto - que o objetivo principal, como já foi dito, era a treinamento de pessoal e a obtenção de uma certa quantidade de UO₂ e de UF[^]. Previu-se inicialmente a possibilidade de desenvolver um processo em batelada de modo que fosse possível realizar as duas etapas, isto é, obtenção de UO₂ e de UF[^], simultaneamente. Das diversas possibilidades, optou-se pela utilização de um reator de leito estático, construído em inconel /23, 51,52/, por ter sido o único material disponível no mercado compatível com os reagentes utilizados (NH₃ e HF), dentro das condições previstas para a execução das operações. Dessa maneira, a preparação de UF[^] obedeceria a seguinte programação: calcinação de DUA a UO₂ ou U₂O₃; redução do óxido obtido a UO₂, com amonea craqueada; eliminação do excesso de NHO com N₂ e ajustagem da temperatura; fluoridretação do UO₂, com -

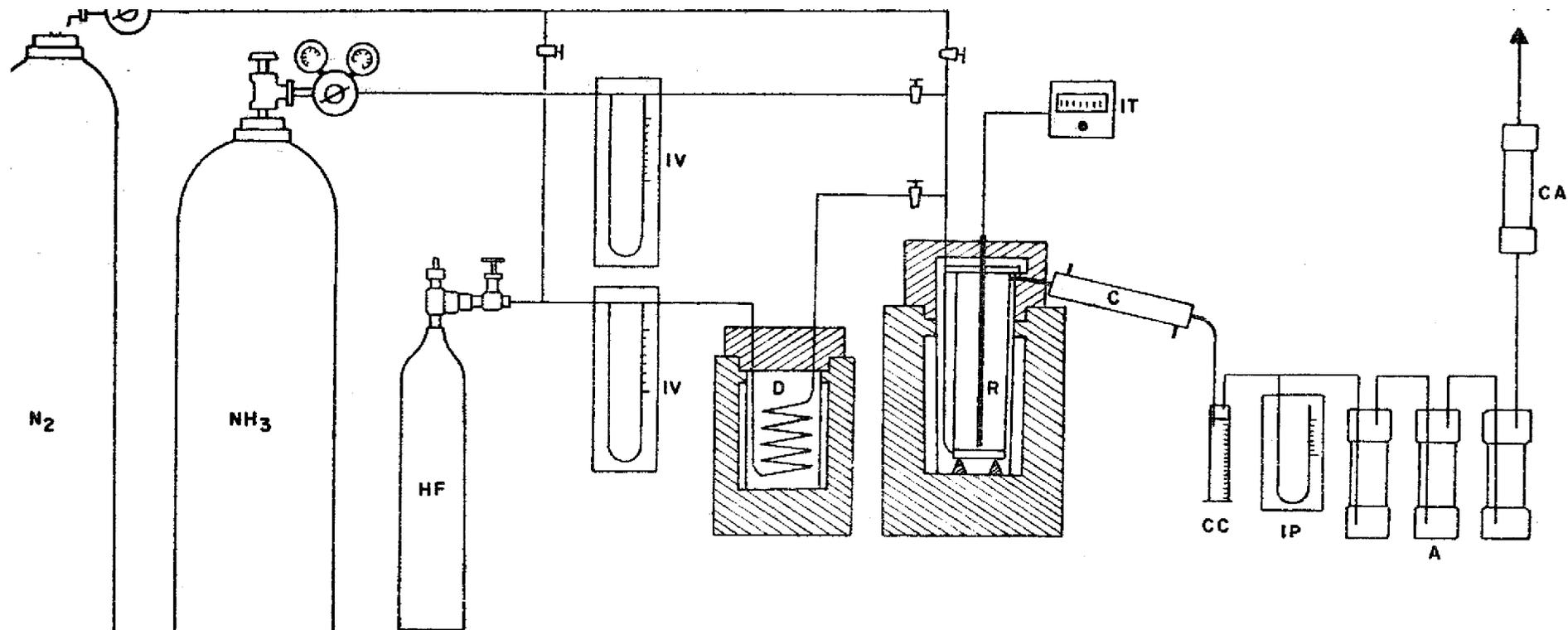
admissão de HF, e finalmente, resfriamento e eliminação do excesso de HF com Ng.

III.2.2. Montagem da instalação em laboratório

Essa unidade de preparação de UF[^] (.Figura 4) consta de:

a) Sistema de alimentação de gases - compõe-se de uma bateria com três cilindros: um para NH[^], outro para HF e um terceiro para Ng, conectados ao sistema por meio de tubos de polipropileno, para **NH3** e Ng, e de cobre, para HF, Na linha de NH[^] existe um manômetro diferencial, construído em vidro, contendo mercúrio como líquido manométrico, e calibrada para medir a vazão do gás em litros/hora. O manômetro para medida de vazão de HF, foi construído em teflon e usando varsol como líquido manométrico. Devido a quantidade relativamente pequena de HF a ser utilizada, não haveria necessidade de um evaporador, podendo-se usar um pequeno cilindro com HF e aquece-lo levemente de modo a ter HF gasoso. Mais tarde, com o início das experiências, verificou-se a não necessidade do aquecimento do cilindro de HF, pois a temperatura ambiente já era suficiente para fornecer a vazão desejada. Entre o manômetro e o reator químico intercalou-se um despolimerizador para o rompimento do polímero (HF)_n em HF. Essa linha de alimentação de HF seria aquecida por uma resistência elétrica de modo a evitar condensação do fluoridreto.

O despolimerizador de HF é constituído por um tubo de cobre em espiral, montado num forno elétrico. As moléculas de HF tem tendência de se associarem formando polímeros (HF)_n, formando-se preferencialmente aqueles com n = 2, **3, 4, 5 e 6 / 53/**. De acordo com Horpe e Ham **bly**, o gás HF consiste inteiramente de moléculas simples acima de 90°C /54/.



IV - INDICADOR DE VAZÃO

IP - INDICADOR DE PRESSÃO

D - DESPOLIMERIZADOR

R - REATOR

IT - INDICADOR DE TEMPERATURA

A - ABSORVEDOR DE GASES

C - CONDENSADOR

CC - COLETOR DE CONDENSADO

CA - COLUNA DE ABSORÇÃO

FIGURA 4 - Representação esquemática da instalação experimental de fluoridreção em laboratório[^]

r

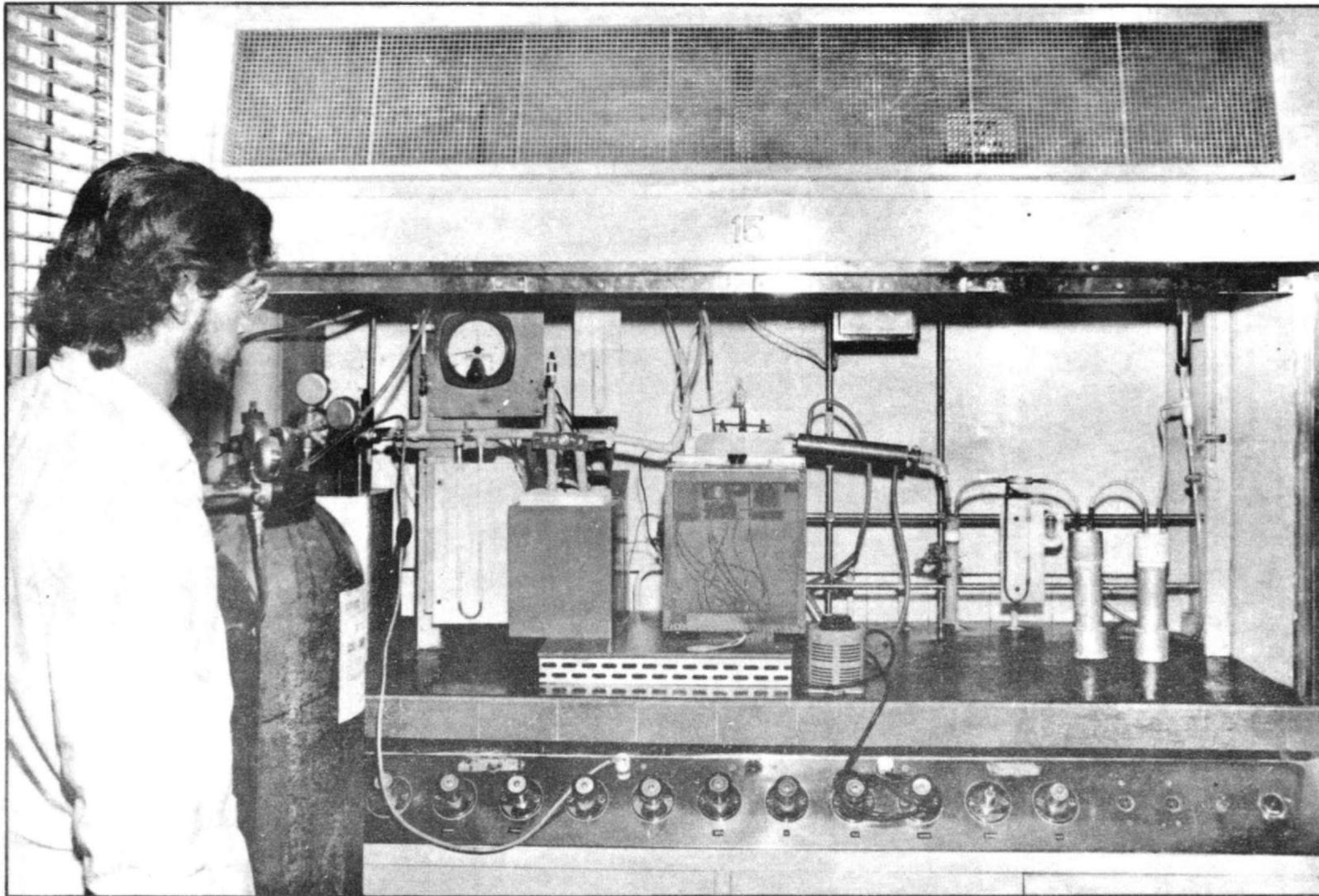


FIGURA 4a - Montagem da instalação experimental de preparação de UF_4 em laboratório

Sistema de reação - constituído por um reator cilíndrico de incoel (Figura 5), com capacidade para 1 Kg de DUA, inserido - num forno elétrico. O tubo de entrada dos gases foi montado de modo - que uma parte do mesmo permaneça no interior do forno antes de ser conectado ao reator, servindo como pré-aquecedor dos gases. A distribuição dos gases no interior do reator é feita em sua parte inferior por meio de uma placa perfurada de incoel (diâmetros dos furos = 1 mm), a fim de promover um melhor contacto entre os mesmos e os sólidos reagentes.

A medida de temperatura da reação é feita por meio de um par termoelétrico de cromei-alumel, colocado no centro do reator e isolado dos reagentes por um tubo de incoel fixado na tampa do reator.

c) Sistema de condensação - a água formada nas reações é condensada em um condensador, constituído por um tubo de incoel, encamisado por um tubo de latão. A água condensada é coletada numa proveta graduada de polipropileno.

d) Sistema de absorção de gases - constituído por 3 frascos de PVC ligados em série; os gases provenientes das reações de calcinação de DUA e de redução do óxido obtido, são borbulhados numa solução de $\text{HgSO}^1 \text{ M}$, e os da reação de fluoridretação, são borbulhados em $\text{NaOH} \text{ 1 M}$. Na etapa de fluoridretação os gases, após passarem por esse sistema de absorção, passam ainda por uma coluna contendo resina aniônica (R-OH) colorida com fenolftaleína, servindo como detetor dos últimos traços de HF eventualmente não absorvidos pelo NaOH, que é indicado pela mudança de cor da resina, de vermelha para amarela.

Gomo havia a possibilidade de precipitar NaF nos borbulhadores do sistema de absorção de HF, com possibilidade de entupimento dos mesmos, intercalou-se entre o frasco coletor de água condensada e o -

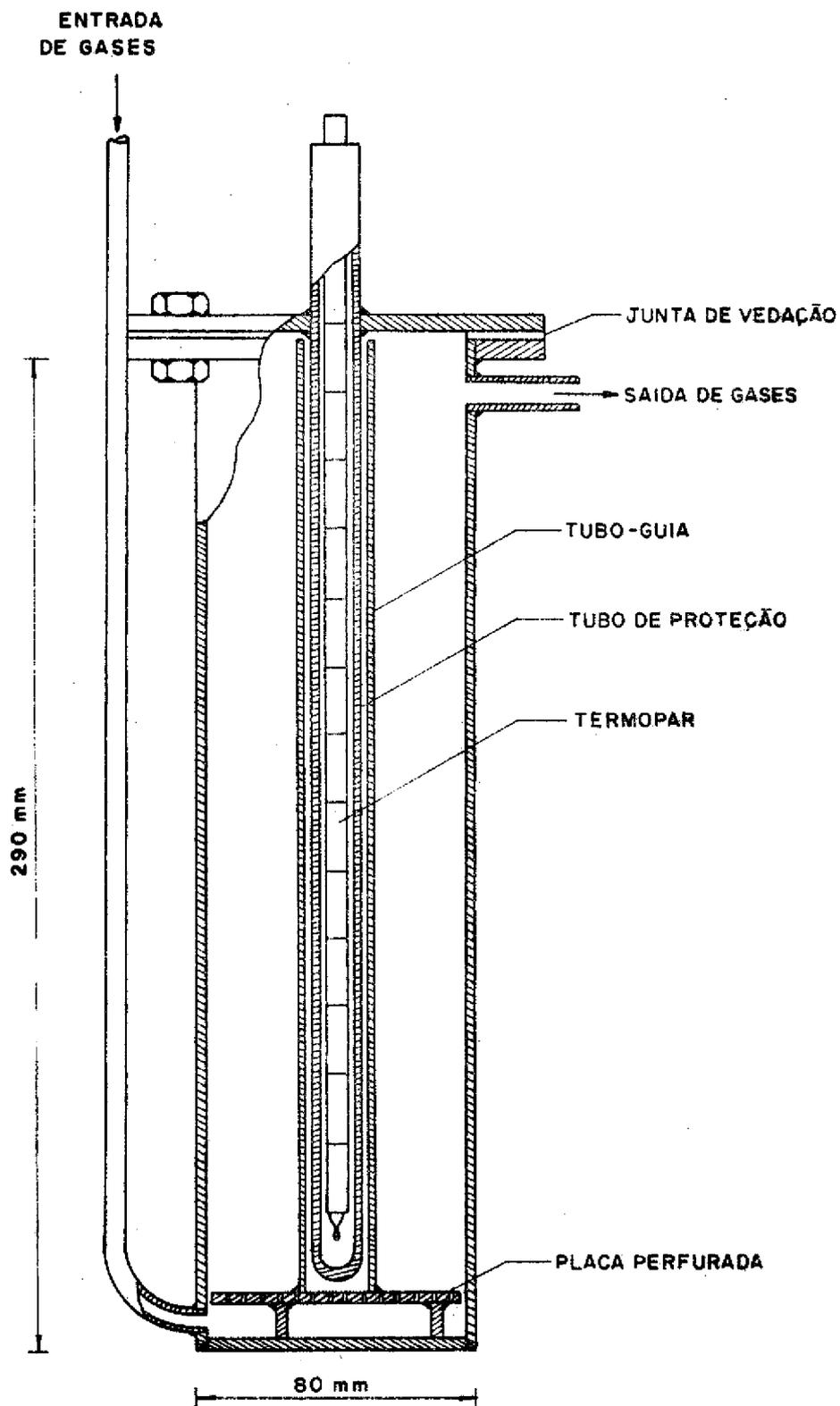


FIGURA 5 - Reator de redução-fluoridretação, instalação de laboratório (corte transversal).

primeiro borbulhador, um manômetro **diferencial para** acusar um eventual entupimento.

III.3. REAGENTES

111.3.1. Diuranato de amônio (DUA)

O DUA utilizado é proveniente da Usina Piloto de Purificação de Urânio - C.E.Q. - I.E.A. /3/, precipitado de solução de nitrato de urânio de pureza nuclear, purificado por extração com solvente (fosfato de tri-n-butila). O DUA era comumente precipitado a pH 7-7,5, em batelada, o qual fornecia por decomposição térmica, um UG^{\wedge} com rigides mecânica inadequada ao seu emprego em reatores de leito móvel. Sabendo-se, de início, que apenas a **instalação do** filtro rotativo permitiria a produção contínua de DUA com características uniformes, realizou-se uma série de experiências a fim de encontrar uma solução mais imediata. Chegou-se à conclusão de que, se a precipitação de DUA fosse realizada a pH 4, obter-se-ia UO_3 menos quebradiço, porém o DUA apresentaria menor densidade e menor área específica.

O DUA utilizado nesta fase experimental de preparação de UF^{\wedge} foi precipitado em pH 4,45 e sua análise está apresentada na Tabela V.

111.3.2. Amonea (NH_3)

A amonea utilizada é procedente da Usina Colombina, São Paulo, fornecida na forma liquefeita, em cilindros de ferro, com capacidade de 68 Kg de NH_3 .

TABELA V ~ Análiss típica do diuranato de amonio utilizado nas experiências de obtenção de UF[^]

Teor de urânio.....	.66,98
Teor de urânio (em U [^] Og).....	.81,35 %
Teor de urânio (em UO ₃).....	.82,69 %
Teor de NH ₃3,0 %
Densidade solta.....	.0,91 g/cm ³
Densidade batida.....	.1,15 g/cm
Densidade real.....	.4,95 g/cm
Superfície especifica0,75 m ² /g
Impurezas químicas (ppm/U máx.)	
Al.....	.4
Bi.....	.1
B.....	.0,2
Cd.....	.0,1
Pb.....	.1
Cu.....	.0,5
Cr.....	.3
Sn.....	.1
Fe.....	.14
P.....	.50
Mg.....	.2
Mn.....	.1
Mo.....	.6
Ni.....	.2
Ag.....	.0,1
Th.....	.7
V.....	.11
Zn.....	.50
Si.....	.30

111.3.3. Fluoridreto (HF)

O HF utilizado foi fornecido pela Du Pont do Brasil S. A. , Fabrica Gaiabal, em Barra Mansa, Estado do Rio de Janeiro. As seguintes especificações são fornecidas pelo fabricante;

Acidez total como HF = 99,8%

Impurezas : H₂O = 0,05 % máx.

H₂O = 0,05 % máx.

H⁺SiFg = 0,05 % máx.

SO₂ = 0,25 % máx.

111.4. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DA FLUORIDRETAÇÃO

III.4.1. Determinações analíticas

Urânio total - em DUA, UO², U³Og, UO³ e UF⁶ feito por volumetria, por métodos em prática na C.E.Q. - I.E.A. Faz-se a dissolução completa do material; no caso de ser produto da fluoridretação, há necessidade de eliminar o flúor, além de eventual matéria orgânica, e depois determina-se o teor de urânio por titulação com dicromato de potássio /55,56/. Algumas determinações podem ser feitas gravimetricamente, dependendo da situação, por calcinação do produto diretamente a -
U₂O₇.

Relação Q/U - foi determinada por método estabelecido na C.E.Q. - I.E.A. /57/.

U³O² - * determinação de UO²Fg em UF⁶ baseia-se na solubilidade do fluoreto de urânio em álcool /58/. Após a evaporação do álcool e destruição de eventual matéria orgânica, o urânio é determinado volumetricamente por titulação com dicromato de potássio.

UF⁺ e UO_g - essas determinações são feitas após a extração seletiva do UF⁺ com álcool. O resíduo (UF⁺ + UO_r) é tratada com oxalato de amônio, no qual apenas o UF⁺ é solúvel /58/. O resíduo (UO₂ e eventualmente UO₃, e U₂O₇) é lavado, calcinado e pesado como U₂O₇. No - filtrada determina-se o urânio para o conhecimento do conteúdo de UF₄ na amostra, ou por titulação com dicromato de potássio /55,58/, ou evaporando a solução e calcinando a U₂O₇.

III.4.2. Determinação da densidade real e aparente

Densidade real - obtida pelo método picnométrico /59/, baseado na determinação do volume de uma massa conhecida de pó imersa em líquido de densidade conhecida. Utilizou-se o tetracloreto de carbono.

Densidade aparente - a densidade solta foi obtida de acordo com o método padrão (Norma ASTM 8212-48) /60/, que consiste em encher, sob condições determinadas, um recipiente de volume conhecido (25 ± 0,05 cm³) com o pó e pesar essa quantidade, calculando-se em seguida a relação massa/volume. Para essas determinações as amostras foram peneiradas e utilizando-se a fração compreendida entre 60 e 120 "mesh". A densidade batida foi obtida pelo método clássico, que consiste em colocar uma quantidade conhecida de pó numa proveta graduada, deixando-a cair livremente 20 vezes, de uma altura de 15 cm, sobre uma base de cortiça, calculando-se em seguida a relação massa/volume. Utilizou-se uma proveta de 25 ml de capacidade e aproximadamente 10 g de material.

III.5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA FLUORIDRETAÇÃO DE UO₂

A etapa de preparação de UO₂, a partir de UO₃, utilizando-se reatar semelhante ao usado nesta etapa de fluoridretação, já foi descrita /?/. Faremos apenas um resumo daquele trabalho, indicando as fases principais de fabricação de UO₂.

a) Calcinação de PUA - aquece-se o DUA até uma determinada temperatura, que é então mantida constante durante 60 minutos para que a calcinação esteja seguramente completa. A velocidade de aquecimento do forno é controlada aumentando-se a sua temperatura de um certo valor em cada 10 minutos, para cargas de 1 Kg de diuranato.

b) Redução do óxido obtido na calcinação - primeiramente ajusta-se a temperatura do leito de sólidos para a qual se processará a redução; inicia-se a injeção de NH^{\wedge} numa vazão determinada, até assegurar completa transformação.

Pelo fato de o UO^{\wedge} obtido ser pirofórico em presença de ar e necessidade de amostragem nessa fase preliminar, fez-se aquecimento, após a redução, por 1 hora a 800°C , em atmosfera inerte (N^{\wedge}) a fim de diminuir sua reatividade, evitando-se portanto, sua oxidação. Esse tratamento, apesar de estabilizar o óxido, muda seus característicos, - principalmente a Relação \ddot{u}/U e a Superfície Específica, importantes para a avaliação de sua reatividade em relação ao HF. Mesmo não havendo necessidade desse aquecimento quando se faz a fluoridretação logo em seguida a redução, optou-se por essa técnica para estudar a relação existente entre a superfície específica do UOg e o grau de conversão a temperaturas determinadas. Mais tarde verificou-se /?/ que se o resfriamento do UOg fosse realizado em atmosfera inerte (Ng), $^{\wedge} \text{P}^{\wedge} \text{Q}$. tava oxidação visível em presença de ar, não havendo mais necessidade de aquecimento a 800°C para estabilizá-lo, sendo assim possível analisá-lo.

c) Fluoridretação do UDg - terminada a redução, inicia-se a eliminação do excesso de NH_3 , com auxílio de N_2 e ajustando a temperatura na qual se processará a fluoridretação. Verificou-se a necessidade de um excesso de HF /16/, sendo que a velocidade de alimentação era ajustada em função da quantidade de HF necessária (considerando o -

excesso) e o tempo de operação desejado.

III.6. ESTUDOS DAS VARIÁVEIS EXPERIMENTAIS PARA A TRANSFORMAÇÃO DO

UO₂ A UF₄

Neste trabalho será dado maior ênfase ao estudo da transformação do UO[^] a UF[^], uma vez que a obtenção do UOg, para essa finalidade, a partir de DUA, já foi estudado anteriormente ;11.

Os parâmetros estudados na etapa de fluoridretação foram:

- a) Característicos do UO[^] - relação O/U e superfície específica.
- b) Temperatura de fluoridretação.
- c) Relação HF/UO₂.
- d) Tempo de fluoridretação.

Segundo as especificações canadenses /43/, o UO[^] a ser utilizado na fluoridretação, deve apresentar uma relação O/U máxima de 2,03, o que equivale aproximadamente a 3 % de U-VI presente no óxido. Quanto maior for essa relação, maior será o teor em OOGfg no produto da fluoridretação.

A reatividade do UOg está relacionada com sua superfície específica e com a temperatura na qual é desenvolvida a fluoridretação, daí a necessidade de verificar o comportamento dos diversas UO[^], isto é, UOg de áreas específicas diferentes, para uma determinada faixa de temperatura de reação com o HF.

Como este estudo foi desenvolvido considerando um reator estático, em regime descontínuo, torna-se necessário a admissão de um excesso de gás reagente (HF) para se obter uma completa conversão, observando-se, também, o tempo requerido para essa reação. Uma reação muito rápida, principalmente na fase inicial, poderá provocar um aumento muito grande na temperatura do leito, pois a reação de fluoridretação de UO_2 é fortemente exotérmica, e como consequência pode ocorrer uma elevada taxa de sinterização do óxido ainda não transformado, diminuindo assim o rendimento da reação de fluoridretação.

III.6.1. Efeito da temperatura de fluoridretação e da superfície específica do UO_2

A relação $0/U$ e a superfície específica do UO_2 estão diretamente relacionados as temperaturas de calcinação do UO_2 a UO_3 , e de redução do UO_3 a UO_2 , como pode-se observar nas Tabelas VI e VII. Os óxidos apresentados na Tabela VI foram obtidos utilizando-se a técnica de diminuir o efeito pirofórico por aquecimento a $800^\circ C$, durante 1 hora, mantendo o reator em atmosfera inerte (N_2), logo após a redução; e os da Tabela VII, após redução, foram resfriados até temperatura ambiente ($20^\circ C$) em atmosfera inerte (N_2).

Este estudo concernente ao efeito da temperatura de fluoridretação e sua relação com a superfície específica do UO_2 , foi dividido em três séries de experiências.

Nas duas primeiras séries (série A e B) de experiências utilizaram-se os óxidos especificados na Tabela VI, isto é, óxidos submetidos a aquecimento logo após redução do UO_3 . Embora esse tratamento conduza a uma diminuição da reatividade do UO_2 , tem-se a vantagem de conhecer os característicos do óxido formado (relação $0/U$ e área específica). Terminada esse aquecimento, iniciava-se a eliminação do NH

TABELA VI - Obtenção de UO_2 a partir de DUA, utilizando -se amonea craqueada como agente redutor. Tratamento do UO_2 a $800^\circ C$ durante 1 hora após a redução •/?/.

TEMPERATURA CALCINAÇÃO $^\circ C$	TEMPERATURA REDUÇÃO $^\circ C$	RELAÇÃO O/U	SUPERFÍCIE (a) ESPECÍFICA m^2/g
450	450	2,50	0,66
	600	2,05	0,50
	750	2,02	0,40
500	500	2,05	0,83
	550	2,05	0,76
	600	2,04	0,72
550	550	2,03	0,73
	600	2,03	0,70
600	450	2,50	0,82
	600	2,03	0,64
	750	2,02	0,52
750	450	2,48	0,76
	600	2,02	0,65
	750	2,02	0,54

(a) Superfície específica determinada pelo Método Fischer (Coordenadoria de Metalurgia Nuclear - I.E.A.)

em excesso, utilizando N_2 , e ajustava-se a temperatura do leito de sólidos para o valor previamente escolhido para a fluoridretação. Na Série A escolheram-se as temperaturas de 450, 600 e $750^\circ C$ e foram feitas as possíveis combinações entre as três reações, isto é, calcinação de DUA, redução do óxido obtido a UO_2 , e fluoridretação do UO_2 a UF^4 . Na Série B foram selecionadas, dos estudos de obtenção de UO_2 /?/, apenas os óxidos das experiências correspondentes à obtenção de UO_2 de elevada área superficial, isto é, as maiores apresentadas, mas que também a

TABELA VII - Obtenção de UOg a partir de DUA, utilizando-se amonea craqueada como agente redutor. Resfriamento do óxido reduzido na presença de nitrogênio /li.

TEMPERATURA CALCINAÇÃO °C	TEMPERATURA REDUÇÃO °C	RELAÇÃO O/U	SUPERFÍCIE (a) ESPECÍFICA m ² /g
300	600	2,03	0,73
	650	2,03	0,60
	700	2,02	0,49
	710	2,02	0,46
	720	2,02	0,44
	750	2,01	0,40
	800	2,00	0,35
400	675	2,01	0,68
	700	2,01	0,65
	730	2,01	0,47
450	600	2,02	0,66
	730	2,01	0,50
	750	2,01	0,49

(a) Superfície específica determinada pelo Método Fischer (Coordenado ria de Metalurgia Nuclear - I.E.A.)

presentassem uma baixa relação O/U. Fixando a relação O/U em 2,05 como valor máximo, a superfície máxima encontrada foi de 0,83 m²/g. Então foram selecionados os óxidos de 5 experiências em que a superfície do pó era superior a 0,7 m²/g. Nesta fase experimental foram escolhidas temperaturas de 550 e 600°C para a fluoridreção, com objetivo de observar a presença de UOgFg no produto final, já que o mesmo sublima a cerca de 540°C quando na presença de HF /32/.

Na Série C estudou-se a relação existente entre a superfície específica do UO₂ e a temperatura de fluoridreção» sem utilizar

a técnica de aquecer a óxido logo após a redução. Nesta etapa utilizou-se a seguinte técnica: terminada a redução, iniciava-se a eliminação do excesso de NH_3 com auxílio de N_2 e ajustava-se a temperatura do leito para aquela em que será desenvolvida a fluoridretação. Procurou-se eliminar totalmente o NH_3 em excesso, a fim de evitar que uma parte do HF fosse utilizada na formação de NH_4F , o qual além de consumir HF, poderia cristalizar na saída do reator. Para o desenvolvimento das experiências relativas a esta terceira série (C) experimental utilizou-se as informações obtidas nas duas séries anteriores (A e B) e os resultados concernentes aos estudos de preparação de UO_2 /?/.

Nas experiências relativas a essas 3 séries utilizaram-se 1000 gramas de DUA por batelada, excesso de HF de 100 % sobre o estequiométrico e tempo de fluoridretação de 4 horas.

III.5.2. Efeitos do excesso de HF e do tempo de fluoridretação

No processo descontínuo utilizado pela Mallinckrodt Chemical Works /15/, já citado neste trabalho, quando se fazia a fluoridretação de UO_2 , acoplando 5 fornos em série, cada um com 4 bandejas, necessitava alimentação de HF equivalente a duas vezes o estequiométrico. Nesta dissertação, como se utilizou uma técnica operacional diferente daquela, fez-se um estudo sobre o excesso de HF e, também, do tempo de reação. O estudo da tempo de fluoridretação se justifica pela necessidade de evitar o processo de sinterização das partículas de UO_2 , evitando uma reação muito violenta, principalmente em sua fase inicial. Para esta etapa experimental (Série D) selecionou-se uma das experiências da série C que apresentava transformação de UO_2 a UF_6 acima de 99 %, e variando-se o excesso de HF em 50, 75 e 100 % sobre o estequiometria e a tempo de fluoridretação em 2, 4 e 6 horas, para cargas de 1000 gramas de DUA.

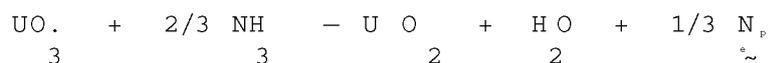
III.7. ESTEQUIOMETRIA DAS REAÇÕES

Balanço estequiométrico das reações que tornam parte na preparação de UF⁶, por fluoridretação de UO₂ obtido de DUA. Nos cálculos efetuados não se considerou o aproveitamento de NH₃ contido no DUA.

O diuranato de amônio utilizado neste trabalho possui 68,98 % de urânio (Tabela V).

III.7.1. Preparação de UO₂

Para efeito de cálculo admitiu-se que os óxidos obtidos por calcinação de DUA entre 300 e 400°C apresentam a composição do U₂O₇ e a partir de 450°C a do U₃O₈. Considerando-se 1000 gramas de DUA com 68,98 % de urânio, obtêm-se 828,9 gramas de UO₂ ou 813,5 gramas de U₃O₈.



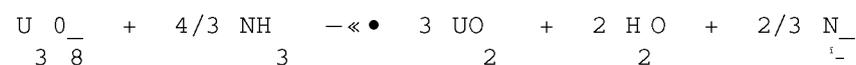
Reagentes: UO₂ 828,9 g

NH₃ 32,8 g

Produtos: U₂O₇ 782,5 g

H₂O 52,2 g

N₂ 27,0 g



Reagentes; U₂O₇ 813,5 g

NH₃ 21,9 g

Produtos: UO₂ 782,5 g
 H₂O 34,8 g
 N₂ 18,0 g

III.7.2. Preparação de UF⁴



Reagentes: UO₂ 782,5 g
 HF 231,9 g

Produtos: UF₄ 910,0 g
 H₂O 104,3 g

TABELA VIII - Alimentação de HF.

EXCESSO DE HF %	TEMPO DE FLUORIDRETAÇÃO h	VAZÃO CALCULADA DE HF g/h
50	2	174,0
	4	87,0
	6	58,0
75	2	203,0
	4	101,5
	6	67,7
100	2	232,0
	3	154,7
	4	116,0
	6	77,3

III.8. RESULTADOS E DISCUSSÃO - ESCALA DE LABORATÓRIO

Como foi visto, o desenvolvimento das experiências consistiu de duas etapas principais: 1) estudo da reatividade do UO_2 em função de sua superfície específica e a temperatura de fluoridretação, e 2) estudo do excesso de HF e tempo de fluoridretação.

Na primeira fase de investigação procurou-se observar a influência da superfície específica do UO_2 em relação à temperatura de fluoridretação. Essa etapa caracterizou-se por uma sequência de experiências divididas em três séries. Na primeira (série A) as temperaturas usadas para as três reações, calcinação, redução e fluoridretação, foram de 450, 600 e 750°C, em suas possíveis combinações (num total de 27 experiências); na segunda série (série B) fez-se a fluoridretação a 550 e 600°C de UO_2 , com alta superfície específica e baixa relação O/U. Nessas duas séries utilizou-se a técnica de estabilizar o óxido obtido na etapa de redução por aquecimento a 800°C por 1 hora, por razões já explicadas anteriormente. As observações efetuadas nessas duas séries de experiências, e mais os resultados obtidos nos estudos de preparação de UO_2 /7/, conduziram à realização de uma terceira série (Série C), ainda estudando a reatividade do UO_2 em função de sua área específica e da temperatura de fluoridretação. Nesta série não se fez o aquecimento do UO_2 a 800°C após a redução.

Após acertadas as condições de fluoridretação, iniciou-se uma nova série de experiências (série D) a fim de estudar a quantidade de HF necessária para a transformação desejada, e o tempo requerido para a fluoridretação.

III.8.1. Condições de operação

Análises dos resultados experimentais obtidos em escala de

laboratório (as preparações dos óxidos utilizados nas diversas fluoridretações relativas às Series A, B e C estão apresentadas nas Tabelas VI e VII) .

III.8.1.1. Série A

Pelos resultados obtidos nesta série de experiências, observa-se que:

A) O aumento da superfície específica do UO_2 , para uma MESMA temperatura de fluoridretação, acarreta num aumento do teor de UF^{\wedge} no produto, até atingir um máximo, e a partir desse ponto há uma diminuição no rendimento da reação, possivelmente devido ao processo de sinterização das partículas de óxido que começa a se evidenciar (Tabelas IX, X e XI e Figuras 6, 7 e 8).

Fluoridretação a 450°C - para UO_2 com área específica entre 0,41 e 0,48 m^2/g , observa-se um rendimento superior a 98 % (Figura 6).

Fluoridretação a 600°C - rendimento superior a 98 % quando utiliza-se UO_2 com área específica entre 0,41 e 0,51 m^2/g . Para óxidos de área entre 0,43 e 0,50 m^2/g , o rendimento é de aproximadamente 99 % (Figura 7).

Fluoridretação a 750°C - rendimento máximo inferior a 60 % (Figura 8).

Ê necessário observar que no traçado dessas três curvas (Figuras 6, 7 e 8) preocupou-se em obter curvas aproximadas, em virtude do número pequeno de pontos a considerar, mas que fornecessem informações suficientes para uma melhor esquematização das experiências pos-

TABELA IX - Fluoridreção de UO_2 a $450^\circ C$ (Massa de DUA = 1000 g)

TEMPERAT. CALCINAÇ* $^\circ C$	TEMPERAT. REDUÇÃO $^\circ C$	DIÓXIDO DE URÂNIO		PRODUTO DA FLUORIDRETAÇÃO					CONDENS. FLUORID. ml
		SUP. ESP. m^2/g	RELAÇÃO O/U	MASSA g	U TOTAL %	UF ₄ %	UO ₂ F ₂ %	I.O.A. %	
450	750	0,40	2,02	911	76,05	97,43	0,08	2,49	183
450	600	0,49	2,05	928	76,08	94,25	3,62	2,13	182
600	750	0,52	2,03	932	76,26	95,56	0,34	4,10	186
750	750	0,54	2,02	925	76,75	88,35	3,88	7,77	190
600	600	0,64	2,03	905	76,77	75,36	19,23	5,41	188
750	600	0,65	2,02	935	76,74	68,39	26,46	5,15	186
950	450	0,36	2,48	922	76,83	67,74	26,33	5,93	189
780	450	0,76	2,50	915	76,74	55,84	40,82	3,34	184
600	450	0,82	2,49	900	76,93	47,38	49,18	3,44	185

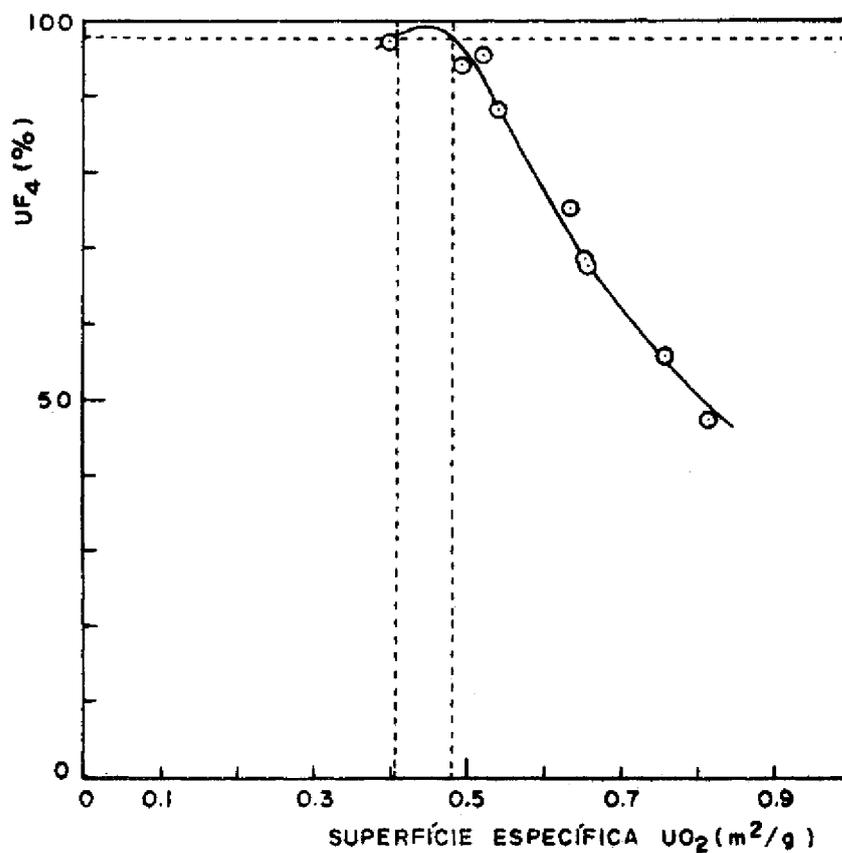


FIGURA 6 - Fluoridretação de UO₂ a 450°C.

Rendimento da reação.

Efeito da superfície específica do UO[^] em relação a temperatura de fluoridretação.

TABELA X - Fluoridretação de UO_2 a $600^\circ C$ (Massa de DUA = 1000 g)

TEMPERAT. CALCINAÇ. $^\circ C$	TEMPERAT. REDUÇÃO $^\circ C$	DIÓXIDO DE URÂNIO		PRODUTO DA FLUORIDRETAÇÃO					CONDENS.
		SUP. ESP. m^2/g	RELAÇÃO O/U	MASSA g	U TOTAL %	U_4 i	$UO_2 F_2$ i	I.O.A.	FLUORID. ml
450	750	0,40	2,02	897	76,20	96,33	0,26	3,41	185
450	600	0,49	2,05	932	75,84	99,15	0,08	0,77	177
600	750	0,52	2,03	921	76,20	96,53	0,28	3,19	184
750	750	0,54	2,02	923	76,66	93,35	0,01	6,64	189
600	600	0,64	2,03	921	77,97	81,09	1,65	17,26	197
750	600	0,65	2,02	905	78,28	77,80	2,31	19,89	198
450	450	0,66	2,48	897	78,25	77,21	3,17	19,62	198
750	450	0,76	2,50	895	77,60	53,62	35,13	11,25	193
600	430	0,82	2,49	897	78,48	42,60	40,18	17,22	197

0 0 ' 03 05 0 09
SUPERFÍCIE ESPECÍFICA UO_2 (m^2/g)

FIGURA 7 - Fluoridretação de UO_2 a $600^\circ C$.

Rendimento da reação.

Efeito da superfície específica do UO^{\wedge} em relação a temperatura de fluoridretação.

TABELA XI - Fluoridretação de UO a 7SD°C (Massa de DUA = 1000 g)

TEMPERAT. CALCINAÇ. °C	TEMPERAT. REDUÇÃO °C	DIÓXIDO DE URÂNIO		PRODUTO DA FLUORIDRETAÇÃO					CONDENS. FLUORID. ml
		SUP. ESP. m ² /g	RELAÇÃO O/U	MASSA g	U TOTAL *	U P 4 i	UO F 2 2 %	IiO.A. *	
450	750	0,40	2,02	853	82,65	44,42	0,06	55,52	210
450	600	0,49	2,05	889	80,83	58,85	0,04	41,11	205
600	750	0,52	2,03	868	81,08	57,13	0,23	42,64	206
750	750	0,54	2,02	855	81,44	54,35	0,05	45,60	207
600	600	0,64	2,03	861	82,49	45,23	0,89	53,88	209
750	600	0,65	2,02	835	83,11	39,04	1,69	59,27	211
450	450	0,66	2,48	857	83,40	33,25	6,09	60,99	212
750	450	0,76	2,50	843	85,26	11>14	13,03	75,83	216
600	450	0,82	2,49	838	85,66	6,50	14,97	78,53	217

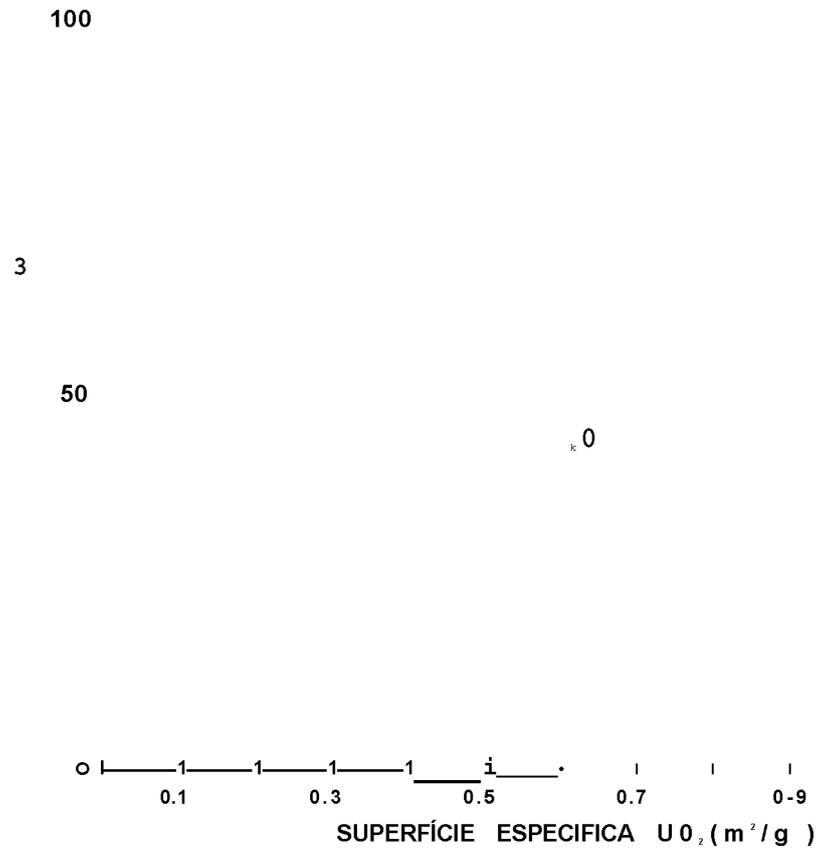


FIGURA 8 - Fluoridretação de UO₂ a 750°C.

Rendimento da reação.

Efeito da superfície específica do UO[^] em relação a temperatura de fluoridretação.

teriores.

B) Para fluoridretação a uma mesma temperatura, de óxidos - com mesma relação O/U, verifica-se que o teor de UO_2F_2 no produto aumenta com o aumento da área específica do óxido utilizado. Para um mesmo óxido, o aumento da temperatura de fluoridretação acarreta uma diminuição no teor de UO_2F_2 , principalmente quando se consideram temperaturas abaixo e acima do ponto de sublimação desse composto quando na presença de HF /32/ (Tabelas IX, X e XI e Figuras 9, 10 e 11).

A presença de UO_2F_2 no produto da fluoridretação, além de ser conseqüente de uma redução incompleta de UO_3 a UO_2 , pode ser também devido à hidrólise e oxidação simultâneas de UF_4 e reação de UF_4 com oxigênio /16/.

C) O teor de UO_2 residual parece estar relacionado diretamente com a temperatura de fluoridretação, e não com a superfície específica do UO_2 utilizado. Para uma mesma temperatura de fluoridretação, o produto que apresenta maior conteúdo de óxido não convertido, nem sempre corresponde ao UO_2 de maior área. O aumento da temperatura de fluoridretação acarreta num aumento no conteúdo de óxidos no produto final, como conseqüência do processo de sinterização das partículas de UO_2 , (Tabelas IX, X e XI).

III.8.1.2. Série B

A) Nesta série, em que foram selecionadas dos estudos de preparação de UO_2 , /2/ 5 experiências que resultaram num óxido de superfície específica acima de $0,7 \text{ m}^2/\text{g}$ e relação O/U inferior a 2,05 (Tabela VI), observou-se um rendimento muito baixo na fluoridretação desses óxidos a 550 e 600°C (Tabelas XII e XIII). A transformação máxima obtida para cada temperatura de fluoridretação corresponde exatamente

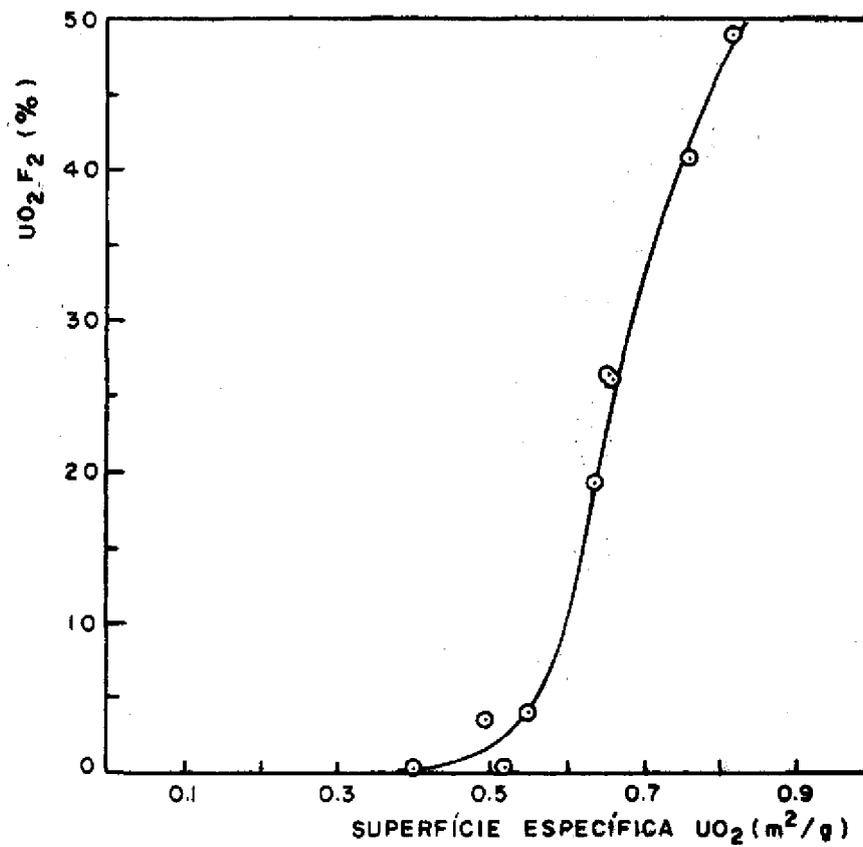


FIGURA 9 - Fluoridretação de UO_2 a $450^\circ C$.

Conteúdo de UO_2F_2 nos produtos da reação.

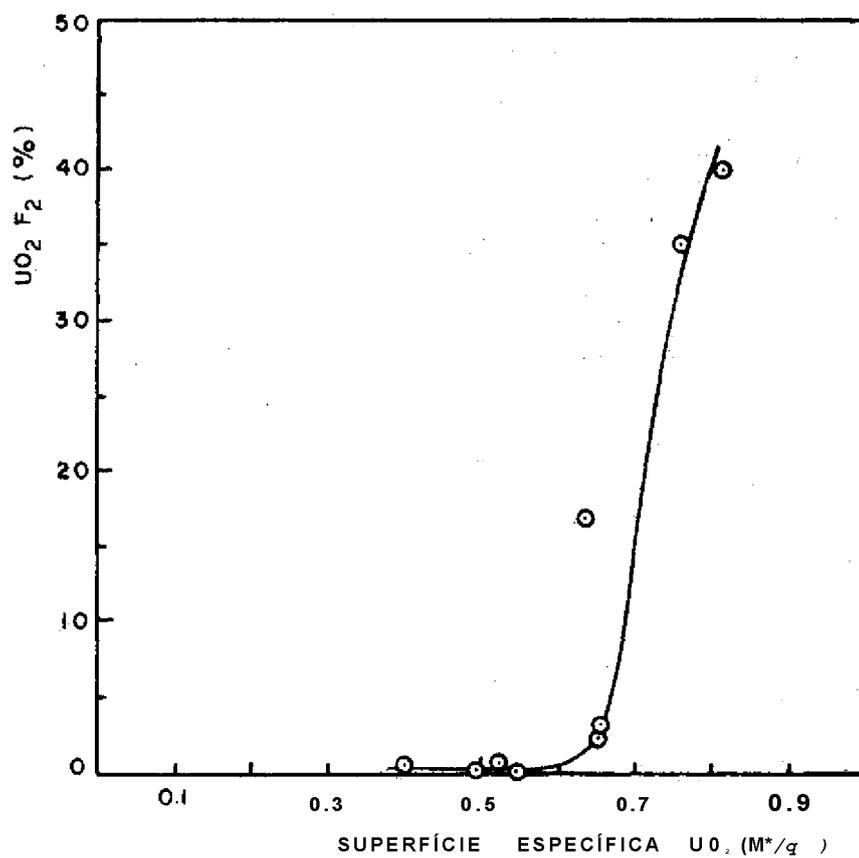


FIGURA 10 - Fluoridretação de UO_2 a 600 G.

Conteúdo de $UO^F^$ nos produtos da reação,

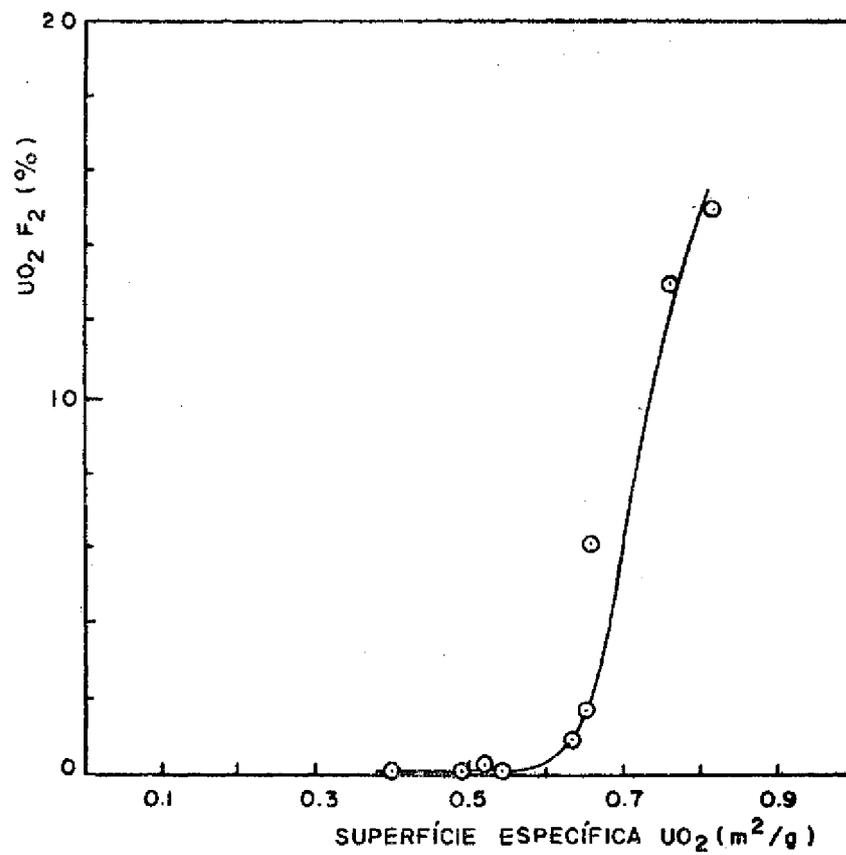


FIGURA 11 - Fluoridreção de UO₂ a 750°C.

Conteúdo de UO₂F₂ nos produtos da reação.

TABELA XII - Fluoridretação de UCU a 550°C (Massa de DUA = 1000 g)

TEMPERAT* CALCINAÇ. °C	TEMPERAT. REDUÇÃO °C	DIÓXIDO DE URÂNIO		PRODUTO DA FLUORIDRETAÇÃO					CONDENS. FLUORID. ml
		SUP.ESP. m ² /g	RELAÇÃO O/U	MASSA g	U TOTAL i	U F ₄ *	UO ₂ F ₂ %	I.O.A. i	
550	600	0,70	2,03	925	76,59	84,93	9,80	5,27	190
500	600	0,72	2,03	923	76,68	72,40	23,24	4,35	188
550	550	0,73	2,04	913	76,86	61,10	34,47	4,43	193
500	550	0,76	2,05	910	76,86	60,79	34,81	4,40	193
500	500	0,83	2,05	918	77,41	55,45	35,80	8,75	193

TABELA XIII - Fluoridretação de UO₂ a 600°C (Massa de DUA = 1000 g)

TEMPERAT. CALCINAÇ. °C	TEMPERAT. REDUÇÃO °C	DIÓXIDO DE URÂNIO		PRODUTO DA FLUORIDRETAÇÃO					CONDENS. FLUORID. mi
		SUP.ESP. m ² /g	RELAÇÃO O/U	MASSA g	U TOTAL %	²³⁸ U %	²³⁵ U %	I.O.A. %	
550	600	0,70	2,03	883	78,21	69,71	12,30	17,99	199
500	600	0,72	2,03	890	78,32	63,14	18,66	18,20	197
550	550	0,73	2,04	687	79,30	49,96	24,69	25,35	202
500	550	0,76	2,05	885	78,48	58,53	22,46	19,01	198
500	500	0,83	2,05	872	80,03	40,87	28,25	30,88	205

te ao UO_2 de menor área específica ($0,70 \text{ m}^2/\text{g}$). O aumento da superfície específica do óxido acarreta numa diminuição do rendimento da reação, justificando as observações realizadas na primeira série de experiências. Uma explicação para esse fato seria que o aumento na reatividade do UO_2 , (aumento de sua área específica) causaria um aumento de temperatura do leito de sólidos em determinados pontos (reação exotérmica), ocorrendo a sinterização das partículas de óxido, dificultando a difusão do gás reagente através da estrutura do sólido.

B) Quanto a presença de U_3O_8 no produto da fluoridretação observa-se que as reações desenvolvidas a 600°C apresentam um teor desse composto inferior àquelas a 550°C , com excessão da correspondente ao óxido de menor superfície ($0,70 \text{ m}^2/\text{g}$) em que houve um aumento, mas mesmo assim foi de apenas 3 % (Tabelas XII e XIII).

C) Em relação ao conteúdo de UO_2 no produto, verifica-se que houve um grande aumento com o aumento da temperatura de fluoridretação de 550 para 600°C (Tabelas XII e XIII).

III.8.1.3. Série C

Dos resultados obtidos nas séries anteriores verifica-se que:

a) Quando a fluoridretação é desenvolvida a 450°C pode-se obter um produto com mais de 98 % em UF_4 se for utilizado UO_2 com superfície específica entre $0,41$ e $0,48 \text{ m}^2/\text{g}$ (Figura 6).

b) Para reação de fluoridretação á 600°C pode-se obter um produto com mais de 98 % em UF_4 quando utiliza-se UO_2 com superfície específica entre $0,41$ e $0,51 \text{ m}^2/\text{g}$, sendo que para UO_2 de área entre $0,43$ e $0,50 \text{ m}^2/\text{g}$, o rendimento seria de aproximadamente 99 % (Figura-2).

c) A 750°C o rendimento da fluoridretação é muito baixo, provavelmente devido ao elevado grau de sinterização das partículas de UO_2 (Figura 8),

Na esquematização das experiências relativas a esta Serie C definiu-se que:

a) Nas etapas de calcinação e de redução a variação de temperatura seria de 300 a 750°C /1/.

b) Na etapa de fluoridretação a variação de temperatura de reação seria de 450 a 750°C. Temperaturas abaixo de 450°C não seriam utilizadas, pois verificou-se que dentre as opções de preparar UO_2 correspondente a 99 % de rendimento na fluoridretação, a temperatura mínima de redução seria de 700°C /7/, e ao se fazer a eliminação do excesso de NH_3 com N_2 , após a redução, a temperatura do leito de sólidos não ia além de 400-450°C. Caso desejasse desenvolver a reação de fluoridretação em temperaturas inferiores a 400°C, exigiria um tempo de resfriamento superior àquele de eliminação do excesso de NH_3 .

No desenvolvimento desta série C fez-se, primeiramente, um estudo para fluoridretação realizada a 450°C, depois a 600°C, e finalizando-se esta série, foram realizadas algumas experiências utilizando-se diferentes temperaturas de fluoridretação para amostras de uma mesma partida de UO_2 . Na Tabela VII estão relacionados os óxidos utilizados nas experiências desta série.

Fluoridretação a 450°C

Verificou-se que para UO_2 com superfície específica entre 0,41 e 0,48 m^2/g , obter-se-ia rendimento superior a 98 % na fluoridretação. Dos estudos de preparação de UO_2 /?/ observa-se que para obter

UO, com superfície específica dentro da faixa especificada, as reações de **calcinação** e de redução deverão ser desenvolvidas das seguintes maneiras:

a) Calcinação a 300°C e Redução entre 745 - 705°C.

b) Calcinação a 450°C e Redução entre 805 - 755°C.

Considerando-se que para Calcinação a 450 C a Redução deverá ser desenvolvida em temperaturas acima de 750°C, realizaram-se apenas as experiências para a primeira opção.

Os resultados obtidos estão na Tabela XIV, sendo a Figura - 12 correspondente aos resultados apresentados nas Tabelas IX e XIV. Verifica-se **que** para UO[^] com superfície específica entre 0,42 e 0,48 m²/g o rendimento da fluoridretação é igual ou superior a 99 %. Desse modo, para Calcinação a 300°C, a etapa de Redução deverá ser desenvolvida em temperaturas entre 740 - 705°C ;7/.

Fluoridretação a 600°C

Verificou-se na Serie A que para rendimento de aproximadamente 99 % na fluoridretação a 600°C, o UOg deveria apresentar superfície específica entre 0,43 e 0,50 m²/g. Para obter tal óxido, observa-se **que** existem duas opções /7/ :

a) Calcinação a 300°C e Redução entre 730 - 695°C.

b) Calcinação a 450°C e Redução entre 775 - 745°C.

TABELA XIV - Calcinação de DUA a 300°C e Fluoridretação de UO₂ a 450°C (Massa de DUA =1000 g)

TEMPERAT. REDUÇÃO °C	DIÓXIDO DE URÂNIO		PRODUTO DA FLUORIDRETAÇÃO					CONDENS. FLUORID. ml
	SUP.ESP. m ³ /g	RELAÇÃO O/U	MASSA g	U TOTAL	U F 4 %	U O 2 F 2	I.O.A. i	
600	0,73	2,03	915	76,39	64,30	35,05	0,65	177
710	0,46	2,02	918	75,82	99,41	0,49	0,10	175
750	0,40	2,01	928	74,97	91,41	7,61	0,98	185
800	0,35	2,00	895	78,15	80,97	0,02	19,01	196

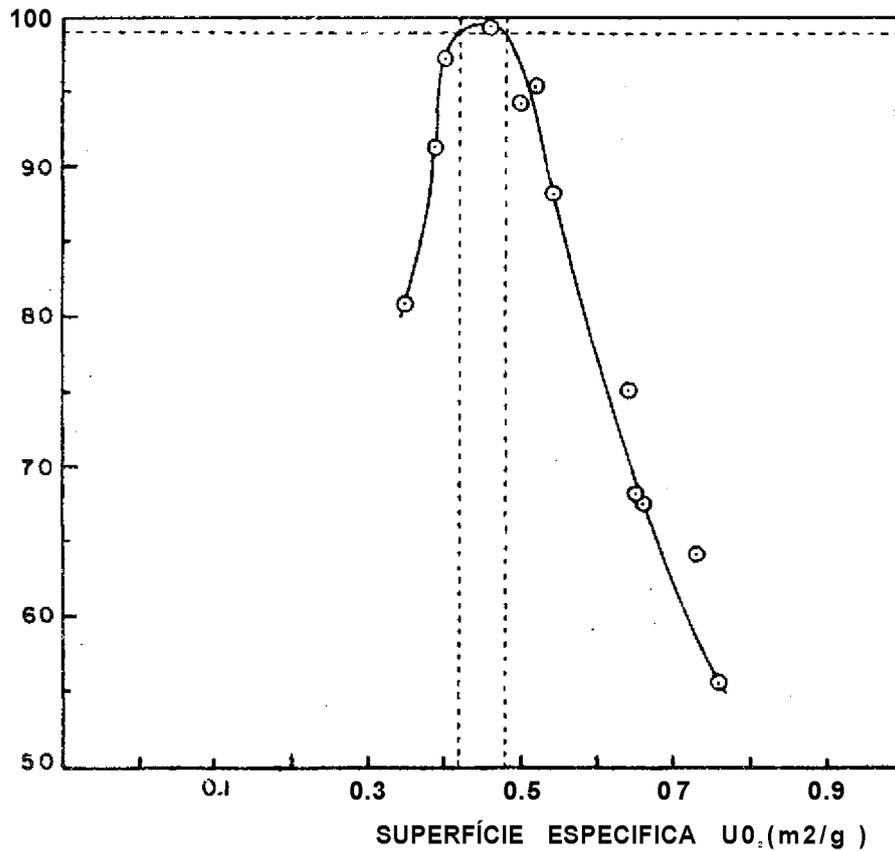


FIGURA 12 - Fluoridretação de UO₂ a 450 C.

Rendimento da reação.

Efeito da superfície específica do UO₂ em relação a temperatura de fluoridretação.

Calcinação a 300°C

Realizou-se uma série de experiências utilizando-se temperaturas de 600 a 750°C na etapa de redução. Os resultados estão apresentados na Tabela XV e Figuras 13 e 14; a Figura 13 corresponde aos resultados apresentados nas Tabelas X e XV. Observa-se que a faixa de variação da superfície específica do UO₂ relativa a 99 % ou mais, no rendimento da fluoridretação, é de 0,44 a 0,50 m²/g (Figura 13) que corresponde a UO₂ obtido por Calcinação a 300°C e Redução entre 725 - 695°C ;11. O rendimento máximo (99,4-99,5 %) será obtido utilizando-se UO₂ reduzido em aproximadamente 710-715°C (Figura 14).

Calcinação a 450°C

Para se obter U₂F₁₀ de superfície específica entre 0,43 e 0,50 m²/g, calcinando o DUA a 450°C, a reação de redução deverá ser desenvolvida entre 775 - 745°C /?/. Como foi estabelecido que a temperatura máxima de reação seria 750°C, para esta etapa realizaram-se experiências de fluoridretação a 750°C, além de 600°C, apenas para comprovação dos resultados obtidos na Serie A. Os resultados dessas experiências estão na Tabela XVI.

Finalizando esta série experimental (série C), realizaram-se algumas experiências fixando as temperaturas de calcinação e de redução, respectivamente, em 300 e 700°C, e variando a de fluoridretação entre 500 e 650°C, a fim de observar a que temperatura o processo de sinterização das partículas de óxido se evidencia. Os resultados obtidos estão na Tabela XVII, verificando-se que há uma grande variação no teor de U₂F₁₀ para quando a fluoridretação é realizada em temperaturas 2 2 abaixo e acima daquela de sublimação desse composto quando na presença de HF (540°C) /32/.

TABELA XV - Calcinação de DUA a 300°C e Fluoridretação a 600°C (.Massa de DUA = 1000 g)

TEMPERAT. REDUÇÃO °C	DIÓXIDO DE URÂNIO		PRODUTO DA FLUORIDRETAÇÃO					CONDENS.
	SUP.ESP. m ² /g	RELAÇÃO O/U	MASSA g	U TOTAL i	UF ₄ i	UO ₂ F ₂ i	I.O.A. i	FLUORID. ml
600	0,73	2,03	895	78,74	54,73	24,3B	20,89	198
650	0,60	2,03	887	77,80	82,62	1,32	16,06	196
700	0,49	2,02	903	75,87	99,26	0,18	0,56	177
750	0,40	2,01	908	76,07	94,97	3,25	1,78	180

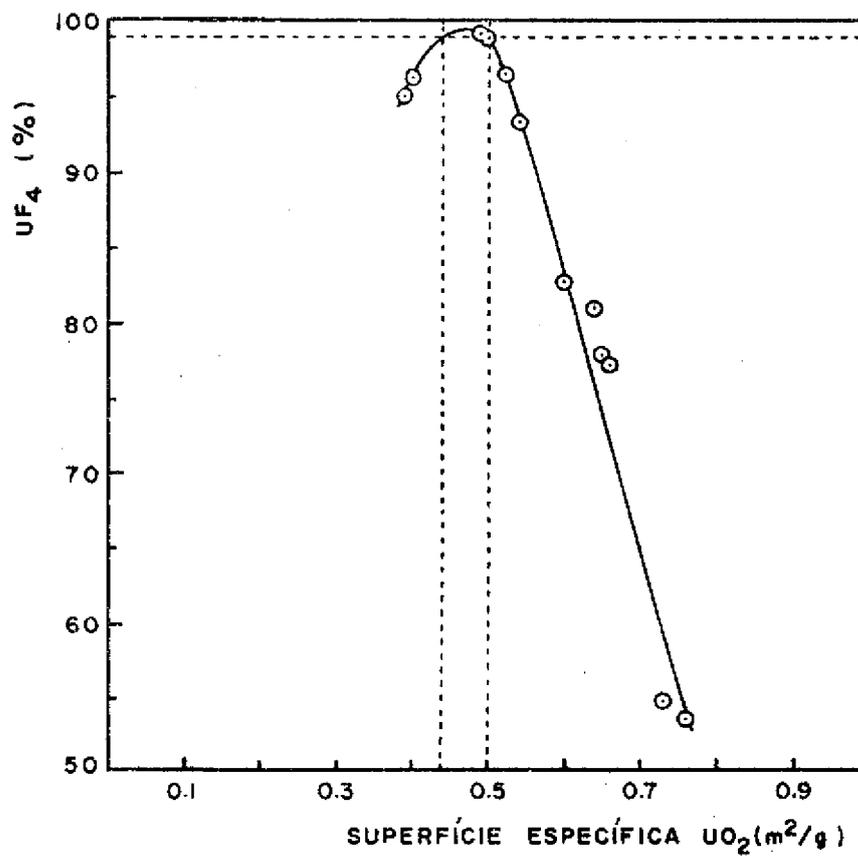


FIGURA 13 - Fluoridretação de UO_2 a $60^\circ C$.

Rendimento da reação.

Efeito da superfície específica do UO_2 em relação a temperatura de fluoridretação.

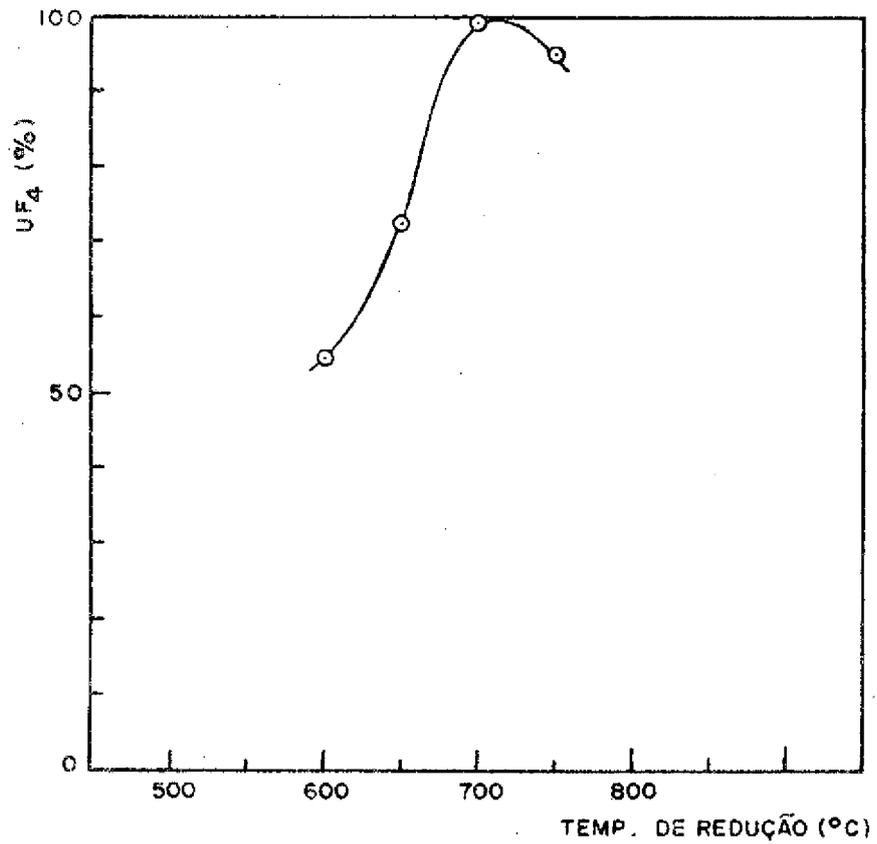


FIGURA 14 - Fluoridretação de UG₂ a 60 G.

Rendimento da reação.

Efeito da temperatura de redução.

(Temperatura de calcinação de DUA = 360°C)

TABELA XVI - Calcinação de DUA a 450°C e Fluoridretação a 600°C (Massa de DUA = 1000 g)

TEMPERAT. REDUÇÃO °C	DIÓXIDO DE URÂNIO		PRODUTO DA FLUORIDRETAÇÃO					CONDENS. FLUORID. ml
	SUP. ESP. m ² /g	RELAÇÃO o/u	MASSA g	U TOTAL	° F 4	u o / 2 i	I.O.A. i	
600	0,66	2,01	889	77,85	76,08	8,26	15,66	195
730	0,49	2,01	906	75,90	99,09	0,14	0,77	177

TABELA XVII -- Fluoridretação de UO_2 , obtido por Calcinação de OUA a 300 C e Redução com NH_3 a 700°C (Superfície específica do UO_2 = 0,49 m²/g e Relação O/U = 2,02}

TEMPERATURA FLUORIDRET. °C	PRODUTO DA FLUORIDRETAÇÃO					CONDENSADO FLUORIDRET. ml
	MASSA g	U TOTAL i	UO_2F_4 i	UO_2F_2 i	I.O.A.	
500	931	73,87	95,58	4,36	0,06	170
550	922	75,87	99,06	0,39	0,55	176
575	925	75,69	99,43	0,36	0,21	173
600	903	75,87	99,26	0,18	0,56	177
650	895	77,42	86,67	0,27	13,06	194

Pelo conteúdo de óxido residual no produto da fluoridreção observa-se que a 650°C o processo de sinterização das partículas de óxidos já se torna bastante evidenciado, sendo que a transformação máxima do UO_2 a UF_6 é obtida quando a fluoridreção é desenvolvida em aproximadamente 585 - 590°C (Figura 15).

III.8.1.4. Série D

Neste estudo referente à quantidade de HF necessária para a conversão desejada, e do tempo de fluoridreção, utilizou-se a seguinte sequência: calcinação a 300°C, redução a 700°C e fluoridreção a 600°C, a qual nos estudos anteriores resultou numa transformação de 99 % de UF_6 . O excesso de HF utilizado foi de 50, 75 e 100 %, para fluoridreção em 2, 4 e 6 horas, para cargas de 1000 gramas de DUA (Tabela VIII). Os resultados estão na Tabela XVII e representados na Figura 16. Para excesso de 100 %, realizou-se mais uma experiência com tempo de 3 horas para verificar qual seria o tempo mínima para transformação de 99 %; observando-se que é de aproximadamente 3 horas e meia.

III.9. MELHORES CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO

Com base nos resultados obtidas, a Tabela XIX apresenta as alternativas para a preparação de UF_6 , com um mínimo de 99 %, a partir de DUA.

Dentre essas alternativas de preparação de UF_6 , selecionaram-se três, isto é, fixou-se uma temperatura de redução para cada processo, em vez de uma faixa de temperatura. Realizou-se um estudo comparativo das variáveis operacionais, a fim de verificar aquela que apresenta melhores condições de operação. Nas Tabelas XX e XXI estão representados, respectivamente, os dados referentes às condições experimen-

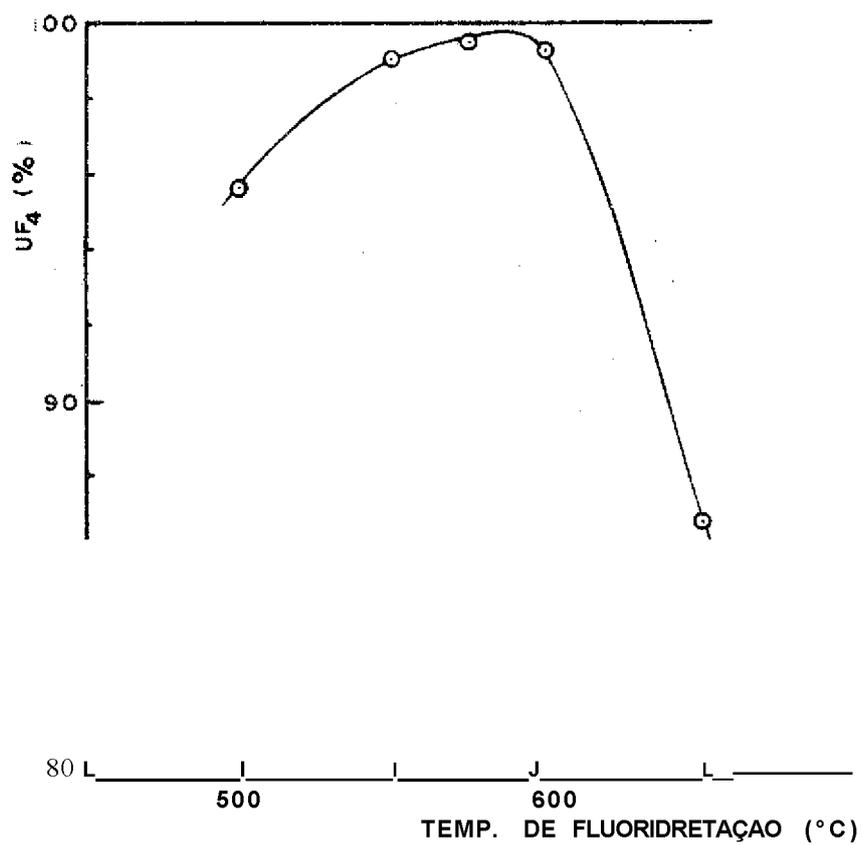


FIGURA 15 - Efeito da temperatura de fluoridreção no rendimento da reação. UO^{\wedge} obtido pela calcinação de DUA a $300^{\circ}C$ e redução do óxido resultante $760^{\circ}C$.

TABELA XV/III - Estudo do excesso de HF e tempo de fluoridretação. Calcinação de DUA a 300°C, Redução do U_3 a $XiQ^\circ C$ e Fluoridretação do U_2 a 600°C.

EXCES. HF	TEMPO FLUORID. h	PRODUTO OA FLUORIDRETACÃO					CONDENS. FLUORID. ml
		MASSA g	U TOTAL	UF, %	UO F 2 2	I.O.A. %	
50	2	871	79,43	72,24	0,22	27,54	200
	4	878	79,48	73,36	0,21	26,43	200
	6	903	76,73	92,33	0,21	7,46	190
75	2	900	77,54	85,83	0,07	14,10	195
	4	902	77,51	86,09	0,10	13,81	195
	5	905	76,36	95,40	0,10	4,50	186
100	2	904	76,68	92,72	0,15	7,13	190
	3	906	76,43	94,74	0,21	5,05	187
	4	903	75,87	99,26	0,18	0,56	177
	6	907	75,84	99,54	0,14	0,32	175

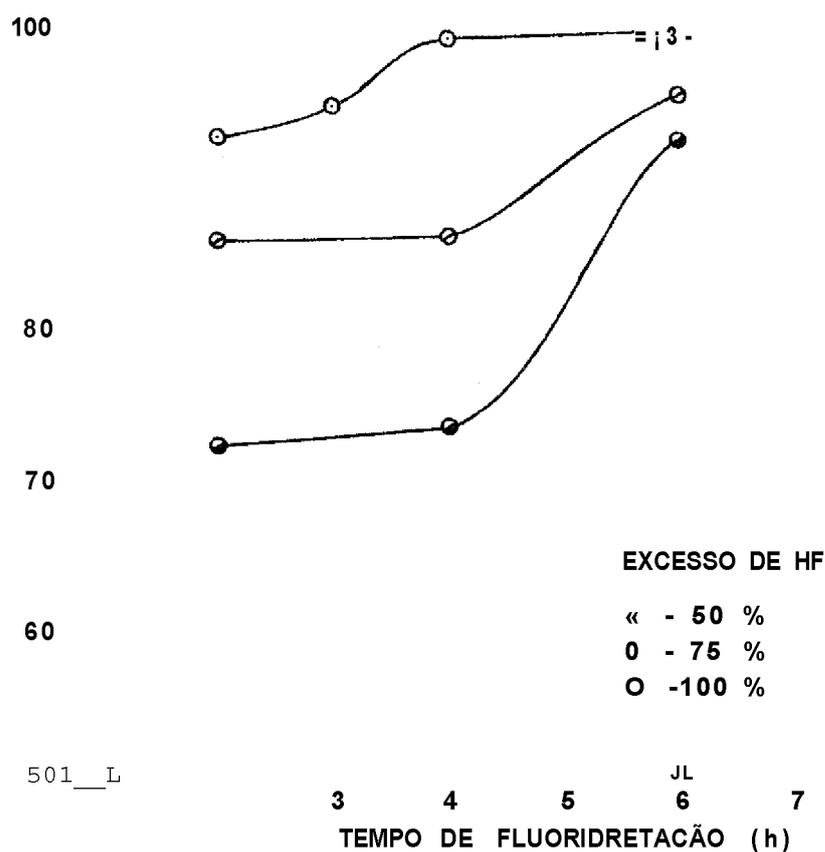


FIGURA 16 - Estudo do excesso de HF e tempo de fluoridretação,

TABELA XIX - Condições experimentais de preparação de UF[^] com um mínimo de 99 % Base de cálculo 1000 g de DOA.

CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO.	ALTERNATIVAS		
	A	B	C
Temperatura de Calcinação (°C)	300	300	450
Temperatura de Redução (°C)	705-740	695-725	750
Consumo de NH [^] (> excesso) (a)	50	50	50
Vazão de NH ₃ (l/h) (a)	50	50	40
Tempert. Fluoridret. (°C)	450	600	600
Consumo de HF (% excesso)	100	100	100
Vazão de HF (g/h)	116	.116	116
(a) - Referência ;7/			

tais e os característicos dos produtos obtidos pelos três processos - selecionados.

Tratando-se de uma instalação experimental de produção em pequena escala para fins de treinamento, não se cogitou a viabilidade-econômica do processo utilizado. Dessa maneira, a escolha de uma das opções foi feita através de um compromisso entre as variáveis experimentais em jogo no processo: disponibilidade de tempo e consumo de reagentes e de energia elétrica principalmente. Assim, a análise comparativa das condições operacionais apresentadas na Tabela XXII, praticamente define a terceira alternativa como a mais viável.

Quando esses dados forem extrapolados para a instalação se-

TABELA XX - Condições experimentais dos processos de preparação de UF[^] executados neste trabalho, para um mínimo de 99 % de UF[^] no produto da fluoridretação. Base de cálculo 1000 g de DUA.

CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO	PROCESSOS		
	1«	fi	32
Temperatura de Calcinação (°C)	300	300	450
Velocidade de aquecimento (°C/h)	700	700	700
Tempo total de Calcinação (min)	310	310	180
Temperatura de Redução (°C)	710	700	750
Consumo de NH ₃ (litros)	66	66	54
Vazão de NH ₃ (l/h)	50	50	40
Tempo de Redução (min)	80	60	80
Eliminação excesso de NH [^]			
- Consumo de N [^] (litros)	40	40	40
- Tempo de eliminação (min)	100	100	100
Temperat. de Fluoridretar.ão (°C;	450	600	600
Consumo de HF (g)	464	464	464
Vazão de HF (g/h)	116	116	116
Tempo de Fluoridretação (min)	240	240	240
Eliminação excesso de HF e Resfriamento			
- Consumo de N ₂ (litros)	70	70	70
- Tempo de Resfriamento (min)	180	180	180

Obs. - No tempo total de Calcinação está computado o tempo necessário para a elevação da temperatura de Calcinação à de Redução

(a) - Referencia /7/

TABELA XXI - Características dos UF[^] preparados pelos processos selecionados neste trabalho

CARACTERÍSTICOS DOS PRODUTOS	PROCESSOS		
	1«	22	36
Densidade solta (g/cm [^])	1,00	1,10	1,10
Densidade batida (g/cm [^])	1,87	1,89	1,89
Densidade real (g/cm [^])	6,52	6,47	6,51
Superfície específica (m ² /g)	0,62	0,54	0,28
Conteúdo de urânio (°/>)	75,76	75,83	75,57
UF ₂ W)	99,41	99,26	99,09
UO ₂ F ₂ (°/)	0,49	0,18	0,14
I.O.A. (°/o)	0,10	0,56	0,77

TABELA XXII - Comparação entre os processos de preparação de UF[^] selecionados neste trabalho. Base de cálculo 1000 g de DUA.

VARIÁVEIS OPERACIONAIS	PROCESSOS		
	1«	2C	32
Tempo total de operação (min)	910	910	780
Consumo de NH ₃ (litros)	66	66	54
Consumo de HF (g)	464	464	464
Consumo de N ₂ (litros)	110	n o	110
Consumo de água (litros)	189	189	166
Consumo de energia elétrica (kWh)	15	15	13

mi-piloto, mesmo não havendo perfeita reprodutibilidade, ter-se-á em mãos um sistema de referencia bastante significativo, de modo a permitir um estudo mais adequada.

Comparando o UF^{\wedge} obtido neste estudo em escala de laboratório com as especificações canadenses /23,43/ (Tabela XXIIIj, verifica-se que apesar de sua composição química ser perfeitamente adequada para sua utilização na preparação de urânio metálico, suas densidades - solta "e batida diferem muito daquelas especificações. Essa diferença - certamente está diretamente relacionada com os característicos do material de partida, isto é, o diuranato de amônio. Em princípio é necessário relembrar que o DUA preparado atualmente na C.E.Q. - I.E.A., é obtido pela precipitação em soluções de nitrato de uranilo por gás amoníaco, em processo descontínuo (em batelada], como também são descontínuas as etapas de filtração e de secagem desse DUA. Dessa maneira torna-se difícil obter um produto com certa homogeneidade de uma partida para outra. Após instalação final do sistema contínuo de precipitação, - filtração e secagem de DUA, poderá ser obtida um produto mais homogêneo e em melhores condições. Importante também lembrar que o DUA, além de apresentar baixa superfície específica, quando transformada em UO^{\wedge} apresentava grande quantidade de pó, o que poderia acarretar sérias dificuldades nas etapas de redução e de fluoridretação, quando realizadas em reatores de leito móvel. Para solucionar esse problema, procurou-se variar o pH de precipitação de **DUA** com o intuito de produzir UO menos quebradiço. Essa providência, contudo, ocasionou uma diminuição na área específica de **DUA**, e conseqüentemente, afetando ainda mais os característicos físicos (densidade, superfície específica) do UO , e do UF^{\wedge} . Esse problema poderá ser solucionado assim que iniciarem as operações em regime contínuo de obtenção de **DUA** e de **UO** .

TABELA XXIII - Comparação entre AS ESPECIFICAÇÕES CANADENSES /23,43/ e os resultados OBTIDOS NA C.E.Q. - I.E.A. para os produtos DUA, UO E UF .

	ESPECIFICAÇÕES CANADENSES	C.E.Q. - I.E.A. UNIDADE DE LABORAT.
DIURANATO DE AMÔNIO (DUA) (a)		
Densidade solta (g/cm ³)	0,6	0,91
Densidade batida (g/cm ³)	1,1	1,15
Área específica (m ² /g)	21 (BET)	0,80 (BET)
Conteúdo de urânio (‰)	73,8	68,98
DIÓXIDO DE URÂNIO (UO ₂)		
Densidade solta (g/cm ³)	2,8	1,40-1,50
Densidade batida (g/cm ³)	4,1	1,52-1,62
Área específica (m ² /g)	5,5 (BET)	0,46-0,49 (Fischer)
Conteúdo de urânio (%)	87,9	89,16-91,85
Relação O/U	2,03 máx.	2,02 máx.
TETRAFLUORETO DE URÂNIO (UF ₄)		
Densidade solta (g/cm ³)	2,2	1,00-1,10
Densidade batida (g/cm ³)	3,4	1,87-; ,89
Área específica (m ² /g)		0,28-0,62 (BET)
Conteúdo de urânio (‰)	73,8	75,57-75,83
UF ₄ (‰)	98,8	99,09-99,41
UO ₂ F ₂ (%)	0,7	0,14-0,49
I.O.A. (%)	0,5	0,10-0,77

(a) O DUA preparado na C.E.Q. - I.E.A. corresponde a OPERAÇÃO NS 31 da Usina Piloto de Purificação de Urânio.

III.10. APLICAÇÃO EM ESCALA SEMIMPILOTO

III»10.1» Introdução

O objetivo dos estudos em escala de laboratório foi estudar a fluoridretação do UO_2 , derivado de DUA, proveniente da Usina Piloto - de Purificação de Urânio da C.E.Q. - I.E.A., em processo descontínuo, - visando o projeto, instalação e operação de uma unidade com capacidade para processar 20 Kg de DUA, por batelada, servindo como treinamento - da equipe responsável pela Usina de Preparação de UF^6 em regime contínuo, utilizando a técnica de reatores de leito móvel. Era objetivo, - também, produzir uma certa quantidade de UO_2 e UF^6 destinados ao enchimento dos reatores contínuos em sua carga inicial, e também UF^6 para - ser enviado a C.M.N. - I.E.A., para estudos de redução a urânio metálico.

Os resultados obtidos nessa fase experimental foram suficientes para o cumprimento de todos os objetivos deste trabalho.

III,10.2. Instalação

A Figura 17 apresenta um fluxograma da instalação de preparação de UF^6 em processo descontínuo, a partir de DUA, em escala semi-piloto. As linhas de alimentação dos gases (**NH_3** , HF e N^2), bem como o evaporador e o despolimerizador de HF, são de aço carbono. Tanto o evaporador como o despolimerizador estão montados em fornos elétricos com controle automático de temperatura. O reator foi construído em inonel dada a sua resistência à corrosão por IMH^+ e HF, e montado num forno elétrico com três zonas de aquecimento, podendo ser comandadas separadamente.

A alimentação de DUA a ser processado é feita pela parte

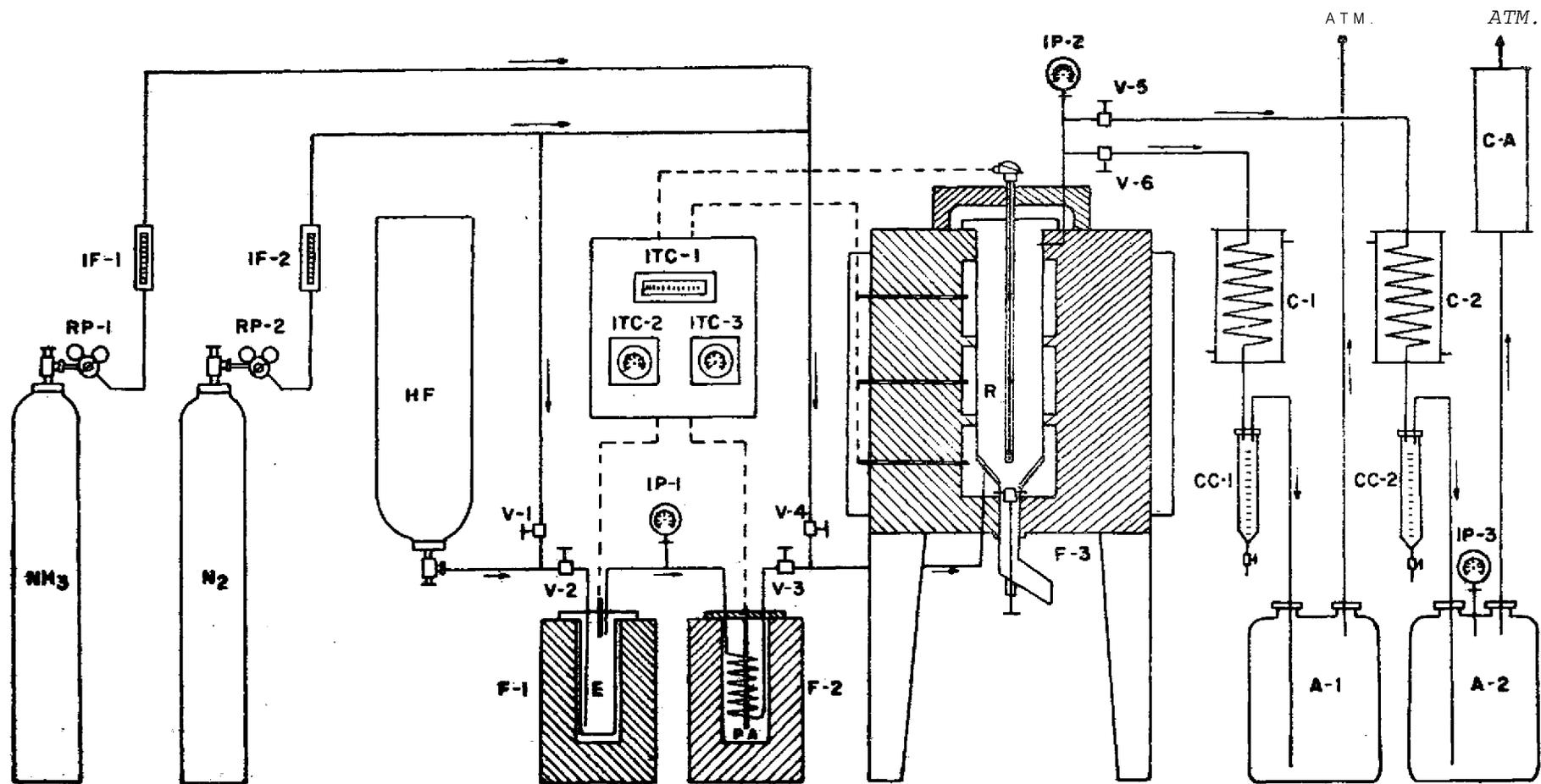


FIGURA 17 - Fluxograma geral da unidade experimental semi-piloto de produção de \ddot{U}_0 e \ddot{U}^\wedge .

FLUXOGRAMA GERAL DA INSTALAÇÃO SEMI-PILOTO

LEGENDA:

- RP - Redutor de pressão
- IF - Indicador de fluxo (rotâmetro)
- IP - Indicador de pressão (manômetro)
- ITC** - Indicador controlador de temperatura
- V - Válvula de agulha
- F - Forno elétrico
- E - Evaporador de HF
- PA - Préaquecedor de HF (despolimerizador)
- R - Reator de redução-fluoridretação
- C - Condensador
- CC - Coletor de condensado
- A - Absorvedor de gases
- CA - Coluna de absorção
- ATM - Descarga de gases para a atmosfera

FIGURA - Instalação semi-piloto de preparação de UO_2 e UF_4 , (processo descontínuo)
17a

superior do reator, após retirada da tampa, e a descarga do produto final e feita pela parte inferior através de uma válvula tipo Strashman.

A condensação da água formada nas reações e a absorção dos gases residuais são feitas em duas linhas independentes, sendo de aço - carbono para NH^{\wedge} e de cobre para HF. A água condensada é recolhida em oveta de polipropileno, na qual se adaptou uma válvula de descarga. A absorção de NH^{\wedge} é feita numa solução de ácido sulfúrico, e de HF numa solução de hidróxido de sódio, em frascos de polipropileno. Há também uma coluna de polipropileno com resina aniônica na forma R-OH, que tem a finalidade de reter o HF residual, que não foi neutralizado pelo hidróxido.

Toda a instalação, com excessão dos cilindros de NH^{\wedge} e de HF, está montada dentro de uma cabine construída em madeira e "plexi - glass" transparente, e dividida, por motivo de segurança, em dois setores independentes: o de operação (tipo capela), onde está montado todo o equipamento, e o setor de circulação de pessoal. Um exaustor, com capacidade de remoção de 600 m³ de ar por minuto, assegura a ausência de gases tóxicos no interior da cabine e mantém o ambiente em depressão, impedindo eventual difusão desses gases para o exterior no caso de acidente. Os cilindros de NH^{\wedge} e de HF, por medida de segurança, estão instalados na parte externa do prédio, e o de dentro da cabine, de modo a ficar próxima do operador.

III.10.3. Operações e Resultados

As operações foram desenvolvidas segundo o esquema:, Calcinação de DUA a 450°C, Redução do óxido formado a 750°C e Fluoridretação do UOg a 600°C, uma vez que tal esquema apresentou um menor tempo de operação, nas experiências realizadas em laboratório. Os resultados ob-

tidos confirmaram satisfatoriamente os já verificados na etapa experimental. Obteve-se UF[^] com as seguintes especificações:

UF ₂	99,10 %
UO ₂ / %	0,65 %
UO ₂ %	0,25 %
Densidade solta	1,1 g/cm
Densidade batida	2,0 g/cm ³
Superfície específica.	0,34 m ² /g

Na Tabela XXIV estão representadas as especificações canadenses /23,43/ para DUA e UF[^], com respeito às principais impurezas , e análise espectro gráfica semi-quantitativa do DUA obtido na Usina Piloto de Purificação de Urânio da C.E.Q. - I.E.A., operação NS 33, e do UF- correspondente, produzido na unidade semi-piloto aqui descrita.

TABELA XXIV -- Especificações Canadenses /23,43/ das principais impurezas em DUA e UF[^], e análise espectrográfica semi-quantitativa de DUA e do UF[^] correspondente - Unidade Semi-Piloto.

ELEMENTOS	DIURANATO DE AMÔNIO		TETRAFLUORETO DE URÂNIO	
	ESPECIF. CANADENSES ppm/U	C.E.Q. I.E.A. ppm/U	ESPECIF. CANADENSES ppm/U	C.E.Q. I.E.A. ppm/U
Fe	25	~ 22	100	~ 22
Si	10	~ 110	20	~ 10
Mn	2	3	5	< 1
B	0,2	0,3	0,2	<i>IV</i> 0,3
Mg		2		~ 20
Pb		1		<i>IX</i> 4
Cr	< 10	3	15	~ 15
Sn		10		5
Al		4	70	~ 15
Ni		4	100	<i>rsj</i> 45
Bi		2		< 1
Mo		< 6		
V	< 10	< 11		< 11
Cu		< 0,5	20	~ 50
Cd	< 0,2	< 0,3	0,2	< 0,3
Zn		< 50		< 50
P		55		< 50

CONCLUSOES

1. Este estudo mostrou que é perfeitamente viável a preparação de UF⁴, com teor mínimo de 99 % por fluoridretação de UO² obtido de diuranato de amônio nuclearmente puro, este proveniente da Usina Piloto de Purificação de Urânio da C.E.Q. - I.E.A.

2. As melhores condições de operação, para processo descontínuo, em escala de laboratório foram:

- Temperatura de Calcinação 450°C
- Temperatura de Redução 750°C
- Consumo de NH³ 80 % em excesso
- Temperatura de Fluoridretação 600 C
- Consumo de HF 100 % em excesso

3. O UF⁴ obtido tem composição química adequada para sua utilização na obtenção de urânio metálico, embora apresentando densidade relativamente baixa (inferior a 2,0 g/cm³).

d. Este estudo contribuiu para o treinamento e qualificação de pessoal (engenheiros e técnicos] no manuseio de HF e na preparação de tetrafluoreto de urânio. Por outro lado, demandou o estabelecimento de métodos analíticos para a análise de UF⁴ e identificação de outros produtos fluorados.

5. Finalmente, o presente trabalho permitiu a aquisição de dados suficientes para projetar, instalar e operar uma unidade em escala semi-piloto, para a preparação de UF⁴, a partir de diuranato de amônio, em processo descontínuo, possibilitando o treinamento da equipe responsável pela operação da unidade piloto em sistema contínuo, utilizando-se a técnica de reatores de leito móvel. Esta Usina Piloto já está instalada e em funcionamento na C.E.Q. - I.E.A.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. K.J. BRIL. "Usina Piloto de Purificação de Urânio". Relatório interno da Divisão de Engenharia Química do I.E.A. (1964).
2. K.J. BRIL e P. KRUMHOLZ. "Produção de Urânio Nuclearmente Puro. - Estudo da Descontaminação do Urânio do Tório e das Terras Raras pelo Processo de Extração com Tributilfosfato". Proc. of the 3rd Interamerican Symp. on Peac. Appl. of Nucl. En. Rio de Janeiro-, **39** (1960).
- 3* J.M. FRANÇA Jr. "Usina Piloto de Purificação de Urânio pela Processo de Colunas Pulsadas em Operação na I.E.A.". IEA-277 (1972).
4. F.W. LIMA e A. ABRÃO, "Produção de Compostos de Urânio Atomicamente Puros no Instituto de Energia Atômica". IEA-42 (1961).
5. A. ABRÃO et al. "An Ion-Exchange Pilot Plant for the Preparation of Nuclear Pure Uranium Compounds". Proc. of the 2 Interamerican Conf. on Mat. Tech., Mexico, 195-202 (1970).
6. A. ABRÃO e J.M. FRANÇA Jr. "Usina Pilota de Purificação de Urânio por Troca Iônica em Funcionamento no Instituto de Energia Atômica". IEA-219 (1971).
7. A.G.S. RIBAS. "Tecnologia de Preparação de U₀, Adequado para Conversão a UF⁺". Dissertação de Mestrado apresentada à Escola Politécnica da Univ. de São Paulo (1974).

8. P. KRUMHOLZ e F. GOTTDENKER. "The Uranium from Manazite". Proc. of the 1st Inter. Conf. on the Peac. Uses of At. En., 8, 126 (1955).
9. K.J. BRIL e P. KRUMHOLZ. "Um Processo Industrial de Produção de Urânio Nuclearmente Puro. I - Preparação de Soluções de Nitrato de Urânio a Partir de Diuranato de Sódio Bruto por Digestão com Ácido Nítrico". LPO-9 (1960).
10. J.A. de ARAUJO. "Estudo da Precipitação Contínua de Diuranato de Amônio para Produção de UOp Cerâmico". Dissertação de Mestrado apresentada à E.P.U.S.P. (1971).
11. A. ABRÃO e J.M. FRANÇA Jr. "Preparation of Clear Uranyl Nitrate Solutions by Fractional Dissolution of Sodium Diuranate". Proc. of the Interam. App., San Antonio, Texas, **104-107**, (1968).
12. H.T. HAHN. "The Mechanism of Uranium Extraction by Tributyl Phosphate". USAEC Report HW-32626, Hanford Atomic Products Operation (1954).
13. R.L. MOORE. "The Mechanism of Extraction by Tributyl Phosphate". USAEC Report AECD-3196, Hanford Atomic Products Operation (1951).
14. **P.** KRUMHOLZ e S. BRIL. "Estudo das Condições de Precipitação e Filtrabilidade do Diuranato de Amônio Obtido por Meio de Amoníaco Gasoso". LPO-6 (1959).
15. A. ABRÃO et al. "Precipitação Reversa do Diuranato de Amônio a **Partir** de Soluções de Sulfato de Urânio: Descontaminação do íon Sulfato". IEA-278 (1972).

16. C.D. HARRINGTON e A.E. RUEHLE. "Uranium Production Technology". -
Cap. 2, D.Van Nostrand Co. Inc., New Jersey (1969).
- 16a. ídem, Cap. 7.
17. B.A.J. LISTER e G.M. GILLIES. "Progress in Nuclear Energy, Process Chemistry", Series III, Vol. 1, 19-35, McGraw-Hill Book Co. Inc., New York (1956)
18. B.A.J. LISTER e R.J. RICHARDSON. "The Preparation of UO_3 by Thermal Decomposition of Uranyl Nitrates". AERE-C/R-1874 (1954).
19. J. BELLE. "Uranium Dioxide: Properties and Nuclear Applications".
Naval Reactors, Division of Reactor Development, USAEC -
Cap. 2 (1961).
20. J.O. BLOMEKE. "Some Observations on UO_2 Slurries". USAEC Report CF-51-11-14, Oak Ridge National Laboratory (1951).
21. F.J. HURST e D.J. CROUSE. "Recovery of Uranium from Di(2-Ethylhexyl) Phosphoric Acid (DAPEX) Extractant with Ammonium Carbonate". ORNL-2952 (1960).
22. F.J. HURST e D.J. CROUSE. "Recovery of Uranium from Amine Extractants with Ammonium Carbonate". ORNL-3064 (1961).
23. N.P. GALKIN et al. "Technology of Uranium". Cap. II, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem (1966).
- 23a. ídem, Cap. XI.
24. W.D. WILKINSON. "Uranium Metallurgy - Vol. I: Uranium Process Metallurgy". Cap. 1, Interscience Publishers (1962).

25. H.M. FINNISTON e J.P. HOWE. "Progress in Nuclear Energy - Metal -
lurgy and Fuels". Series V, Vol. 1, 15-23, McGraw-Hill Book
Co. Inc., New York (1956).
26. J.J. KATZ e E. RABINOWITCH. "The Chemistry of Uranium". Nat. Nuc.
Energy Series, Div. VIII, Vol. 5, 373-376, McGraw-Hill Book
Co. Inc., New York (1951).
27. J. VAN IMPE. "Uranium and Fabrication". Chemical Eng. Progress ,
50, 230-234 (1954).
28. E.K. TETER. "Final Report of Pilot Work Done on the Reversion of
UF₄ to UO² or to U₃O₈ by Continuous Methods, Period Covered
May 26, 1950, to June 27, 1950". USAEC Report NYO-1321
(1951).
29. S.S. KIRSLIS et al. "The Reaction of Uranium TetrafluoridB with
Dry Oxygen". USAEC Report K-567 (1950).
30. L.M. FERRIS. "Laboratory Development of the Fluorox Process: The
Reaction of UF⁴ with Dry Oxygen: I - Side Reactions ans
Thermodynamics". ORNL-2180 (1957).
31. L.M. FERRIS et al. "Laboratory Development of the Fluorox Process
Part II: Thermogravimetric Study of the Chemical Kinetics -
for the Reaction of UF₄ with Dry Oxygen". ORNL-2216 (1957).
32. R.E. De MARCO et al. "The Sublimation of Uranyl Fluoride in the
Presence of Hydrogen Fluoride". NLCO-671 (1957).
33. L.M. FERRIS e E.F. GABBARD. "Kinetics of the Thermal Decompositi-
on of Uranyl FluoridB* I: Preliminary Results". ORNL-2401 -
(1958).

34. E.H.P. CORDFUNKE. "The Chemistry of Uranium". Elsevier Publishing Co. Cap. 9 (1969).
35. J.J. KATZ e G.T. SEABORG. "The Chemistry of the Actinide Elements" Methuen & Co. Ltd., London, 154 (1957J).
36. R.C. WEAST e S.M. SELBY. "Handbook of Chemistry and Physics". D-48, The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, 47[^] ed. (1966).
37. C.W. KUHLMAN. "Reaction Rate of the Fluorination **of** Uranium Dioxide at a Continuously Increasing Temperature". USAEC Report-KCW-121 (1948).
38. G.G. BRIGGS e D.C. BONFER. "Thermobalance Investigation **of** Equilibria and Reaction Rates in Hydrofluorination of Various Types of UO₂, in Summary Technical Report for the Period July 1, 1957, to September 30, 1957". USAEC Report NLCO-690 (1957).
39. R.J. BARD et al. "The Activation of Low-Reactivity Uranium Dioxide Particles". USAEC Report LA-1952 (1955).
40. R.L. MADDQX e H.F. MUHLHAUSER. "Activation of Orange Oxide by Sulfate Addition to Denitration Pots, in Summary Technical Report for the Period July 1, 1954 to September 30, 1954". - USAEC Report TID-10110, 123-126 (1954).
41. C.W. HUNTINGTON et al. "Ammonia Activation **of** Orange Oxide, in Summary Technical Report for the Period July 1, 1957, to September 30, 1957". USAEC Report NLCO-600, 49-51 (1957).
42. G.G. BRIGGS et al. "Thermobalance Study of the Effects **of** Sodium and Potassium Contamination on the Hydrofluorination **of** UO₂

- in Summary Technical Report for the Period April 1, 1957 to June 30, 1957". USAEC Report NLCO-685, 52-59 (1957).
43. G.P.L. WILLIAMS et al. "Typical Properties of Canadian Uranium - Products". Nuclear Fuel in Canada - AECL. 16-17 (1951).
44. J.H. YEAGER et al. "Process Development Quarterly Progress Report Jan-Mar.". MCW-1464, 25-42 (1961).
45. R.M. EDWARDS et al. "Mallinckrodt Chemical Works, Uranium Tetrafluoride Plant, in Current Commission Methods for Producing UO_3 , UF_4 and UF_6 ". USAEC Report TID-5395, 177-198 (1956).
46. S.H. SMILEY e D.C. BRATER. "Oak Ridge Gaseous Diffusion Plant, - Conversion of Uranium Trioxide to Uranium Tetrafluoride in Vibrating Tray Reactors, in Current Commission Methods for Producing UO_3 , UF_4 and UF_6 ". USAEC Report TID-5295. 161-176 (1956).
47. R.W. Le GASSIE et al. "Green Salt Moving Bed Process". USAEC Report NBL-105 (1955).
48. A.A. JONKE et al. "Argonne National Laboratory, Fluidized Bed Process for the Production of Uranium Tetrafluoride from Uranyl Nitrate Solution, in Active Process Development Activities for Processing of Feed Materials". USAEC Report TID-7501 (Pt. 1), 53-72 (1956).
49. N.M. LEVITZ et al. "A Fluidized-Bed Process for the Production of Uranium Tetrafluoride". Chemical Engineering Progress Symp. Series, Vol. 53, 199-202, New York (1957).
50. T. BRADDOCK et al. "Green Salt Pilot Plant Final Report". USAEC Report NYO-5029 (1943).

51. "Handbook of Huntington Alloys". Huntington Alloys Products **Division**, The International Nickel Co. **Inc.**, Huntington, West Virginia.
52. "Engineering Properties of Inconel Alloy 600". Technical Bulletin T-7, Huntington Alloys Products Division, The International Nickel Co. Inc., Huntington, West Virginia.
53. **K. WINNACKER** e **L. KDCHLEfl.** "Traité de Chimie Appliquée - Technologie Minérale". Première partie, **519**, Editions Eyrolles, Paris (1962).
54. **J. SIMONS** e **J.H. HILDEBRAND.** "The Density and Molecular Complexity of Gaseous Hydrogen Fluoride". The Journal of the American Chemical Society, **46, 2185 (1924)**.
55. **A.R. MAIN.** "Determination of Uranium by Reduction with Stannous Chloride". Analytical Chemistry **26, 1507-9 (1954)**.
56. **K.J. 3RIL** et al. "Métodos Analíticos para o Controle do Processamento Químico de **Uranio** e Torio". LPO-2 (1959).
57. **L. FEDERGREJN** e **A. ABRÃO.** "Determinação Volumétrica da Relação O/U em Pastilhas de óxidos Cerâmicos UO_{2+x} e UO_{2+x} . Th O I E A - 276 (1972). **2** _____
58. **L. FEDERGR CJN** e **A. ABRÃO.** "Determinação de UO_3 , UO_2 , $UOgF$ e UF_4 - em Tetrafluoreto de Urânio" (em fase de publicação).
59. **A. WEISSBERGER.** "Physical Methods of Organic Chemistry". Part I , **288-289**, Interscience Publishers Inc. New York, **2**nd ed (1949)
60. ASTM B212-48. "Apparent Density of Metal Powders". American Society for Testing Materials Standard" (1948).