

1015-BR--1493

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

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

AFONSO RODRIGUES DE AQUINO

Disertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Tecnologia Nuclear.

Orientador: Dr. Alcídio Abrão

SÃO PAULO

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

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

AFONSO RODRIGUES DE AQUINO

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Tecnologia Nuclear.

Orientador: Dr. Alcídio Abrão



SÃO PAULO
1986

λ

Regina, Fernando e Ricardo

AGRADECIMENTOS

- . Ao IPEN - CNEN/SP na pessoa do Dr. Claudio Rodrigues pela oportunidade oferecida.
- . Ao Dr. Alcídio Abrão pela orientação e mútuo entendimento.
- . Ao Dr. José Adroaldo de Araújo pelo incentivo do Departamento de Engenharia Química.
- . A Dra. Laura Tognoli Atalla pelo apoio da Divisão de Processos.
- . Ao Dr. Carlos Octávio de Freitas pelo entusiasmo e facilidades oferecidas.
- . Ao Dr. Wagner dos Santos Oliveira pelas discussões propiciadas.
- . Ao Dr. Waldemar Pereira de Aquino pelas sugestões enviadas.
- . Ao Dr. Humberto Gracher Riella pelas perspectivas.
- . Aos Drs. Maria José Coutinho Nastasi, Suemi Sugawara, José Messias de Oliveira Neto, Ivo Giolito, Sérgio Massaro, Antonio Roberto Lordello, Clauer Trench de Freitas e José Antonio Dias Diegues pelos cursos e exames ministrados.
- . Aos amigos Walter Pereira, Elita Friedlich, Marli Hirata, Maristela Vasconcellos e Soraya Maria Rizzo da Rocha pela colaboração.
- . Indistintamente aos colegas e amigos do MQ, MH, MT, ME e ADS (G) pelos serviços prestados.
- . Aos meus pais, irmãos, cunhados, sobrinhos e sogra pelo afeto.
- . Aos amigos Henrique C., Neusa P., Douglas, Waldir, Andreatta, Hamilton, Victor, Nelson, Silvio, Claudia, Roberto, Sônia, Miguel, Henrique, Gilberto, Raimundo, Jair, Pilar e ao plano espiritual por não me sentir sozinho em nenhum momento.

Í N D I C E

| | pág. |
|---|------|
| RESUMO | I |
| ABSTRACT | II |
| CAPÍTULO I - A PESQUISA | |
| I-1 - Introdução | 1 |
| I-2 - Objetivo | 2 |
| CAPÍTULO II - UF₄ PROCESSOS DE OBTENÇÃO E PROPRIEDADES | |
| II-1 - Processos de Fabricação de UF ₄ por Via Sêca. | 4 |
| II-1.1 - Preparação de UF ₄ por Fluoretação do UO ₂ | 4 |
| II-1.2 - Preparação de UF ₄ por Reação de UO ₃ com NH ₃ e HF Gasoso | 7 |
| II-1.3 - Preparação de UF ₄ pela Reação de Óxidos de Urânio com Hidrocarbonetos Fluorados (Freon) | 8 |
| II-1.4 - Preparação de UF ₄ a Partir de Urânio Metálico ou de Hidreto de Urânio (UH ₃) por Fluoretação em Altas Temperaturas | 10 |
| II-1.5 - Preparação de UF ₄ pela Reação de UO ₂ com Bifluoreto de Amônio | 11 |
| II-2 - Processos de Fabricação de UF ₄ por Via Aquosa | 12 |

| | |
|--|----|
| II-2.1 - Preparação de UF ₄ a Partir de Sais de U ^{VI} | 12 |
| II-2.2 - Preparação de UF ₄ a Partir de UO ₂ .. | 13 |
| II-3 - Propriedades Químicas do UF ₄ | 16 |
| II-3.1 - Comportamento de UF ₄ em Água | 17 |
| II-3.2 - Ação de Vapor Sobre UF ₄ | 17 |
| II-3.3 - Solubilidade em Sistema HF - H ₂ O .. | 18 |
| II-3.4 - Ação de Agentes Oxidantes | 19 |
| II-3.5 - Ação de Agentes Redutores | 21 |
| II-4 - Propriedades Químicas do Fluoridreto e do Ácido Fluorídrico | 22 |
| II-5 - Propriedades Físicas do UF ₄ | 24 |
| II-5.1 - Ponto de Fusão | 24 |
| II-5.2 - Volatilidade | 24 |
| II-5.3 - Densidade | 24 |
| II-5.4 - Dados Termodinâmicos | 25 |
| II-6 - Propriedades Físicas do Fluoridreto e do Ácido Fluorídrico | 26 |
| | |
| CAPÍTULO III - OBTENÇÃO DE UF₄ PELA REAÇÃO DE UO₂ COM ÁCIDO FLUORÍDRICO | |
| III - Parte Experimental | 30 |
| III-1 - Introdução | 30 |
| III-2 - Equipamento | 30 |
| III-2.1 - Montagem e Instalação da Unidade Bancada | 31 |

| | |
|--|----|
| III-2.2 - Montagem e Instalação da Unidade Piloto | 34 |
| III-3 - Matéria Prima e Reagentes | 37 |
| III-3.1 - UO_2 | 37 |
| III-3.2 - Ácido Fluorídrico | 38 |
| III-4 - Caracterização de Reagentes e Produtos | 39 |
| III-4.1 - Controle Analítico | 39 |
| III-4.2 - Determinação da Densidade | 41 |
| III-5 - Procedimento Experimental para a Obtenção de Tetrafluoreto de Urânio | 41 |
| III-6 - Estudo das Variáveis Experimentais para a Transformação de UO_2 em UF_4 | 45 |
| III-6.1 - Tempo de Reação | 46 |
| III-6.2 - Temperatura da Reação | 48 |
| III-6.3 - Relação de Fases | 51 |
| III-6.4 - Aglutinação de Partículas | 53 |
| III-6.5 - Densidade do UF_4 em Função da Den- sidade do Óxido | 54 |
| III-6.6 - Temperatura de Secagem | 55 |
| III-6.7 - Secagem de UF_4 em Forno de Micro- ondas | 56 |
| III-7 - Discussão dos Resultados | 59 |
| III-7.1 - Taxa de Conversão | 60 |
| III-7.2 - Filtração | 63 |
| III-7.3 - Secagem | 64 |
| III-7.4 - Densidade | 68 |

| | |
|----------------------------------|----|
| III-7.5 - Pureza Química | 74 |
| CONCLUSÕES | 76 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 78 |

RESUMO

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

Neste trabalho estudou-se a obtenção de tetrafluoreto de urânio por via aquosa, a partir de dióxido de urânio, usando-se solução de ácido fluorídrico.

A partir dos dados obtidos em escala laboratorial construiu-se uma unidade piloto, atualmente em operação no IPEN, onde também foram realizados experimentos.

O tempo de reação, a temperatura de operação, o excesso de ácido e a relação do volume de líquido (solução de ácido fluorídrico) com o volume de sólido (dióxido de urânio) foram os parâmetros estudados para se obter um produto com as seguintes características:

- densidade maior que 1 g/cm^3
- taxa de conversão maior que 96%
- teor de água igual a 0,2%

que o habilitam ao uso na obtenção de hexafluoreto de urânio ou na redução por magnésio termia.

ABSTRACT

URANIUM TETRAFLUORIDE PRODUCTION VIA DIOXIDE BY WET PROCESS

This paper describes the study for the wet way obtention of uranium tetrafluoride by the reaction of hydrofluoric acid and powder uranium dioxide.

With the results obtained at laboratory scale a pilot plant was planned and erected. It is presently in operation for experimental data acquisition.

Time of reaction, temperature, excess of reagents and the hydrofluoric acid / uranium dioxide ratio were the main parameters studied to obtain a product with the following characteristics:

- density greater than 1 g/cm^3
- conversion rate greater than 96%
- water content equal to 0,2%

that allows its application to hexafluoride conversion or to magnesiothermic process.

CAPÍTULO - I - A PESQUISA

I-1 - INTRODUÇÃO

A transformação do concentrado de urânio em urânio metálico ou hexafluoreto de urânio compreende três tipos distintos de operação. Primeiro o urânio é separado das impurezas às quais está associado. O urânio purificado é então transformado em um composto intermediário, apropriado tanto para a produção do metal como do hexafluoreto de urânio. Este intermediário é o tetrafluoreto de urânio do qual é então obtido o produto final desejado (11, 13, 20, 24, 27, 36).

A obtenção do tetrafluoreto de urânio pode ser levada a efeito por diversos processos que são divididos em dois grupos, ou seja, via seca e via aquosa (20, 23, 24, 29, 34, 35).

Os primeiros trabalhos para obtenção de UF_4 foram realizadas por via aquosa (29, 31) no final do século XIX e tiveram preponderância, do ponto de vista industrial, até meados deste século.

Com o desenvolvimento dos processos por via seca, aqueles por via aquosa foram abandonados por apresentarem dificuldades de filtração, lavagem e secagem (29, 34).

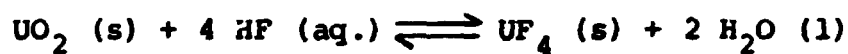
Embora abandonados, os processos por via aquosa nunca

deixaram de interessar aos pesquisadores pela sua simplicidade e segurança.

O trabalho aqui relatado descreve a obtenção de tetrafluoreto de urânio por via úmida.

I-2 - OBJETIVO

O principal objetivo deste trabalho é o estabelecimento de parâmetros reprodutíveis e otimizados para a obtenção de UF₄ por via aquosa, segundo a equação:



com boas condições de filtrabilidade, lavagem e secagem e que se preste para a fabricação de urânio metálico e de hexafluoreto de urânio. É desejável que o tetrafluoreto tenha densidade $\geq 1 \text{ g/cm}^3$, apresente boa qualidade química limitada pelo teor de urânio - VI e de impurezas.

Pelo fato de o UF₄ ser obtido em batelada e visando a industrialização do processo, uma boa condição de filtração foi definida como aquela que pudesse ser executada em intervalo de tempo menor que o utilizado para obtenção do produto. O tempo de filtração aqui inclui a separação do produto e sua lavagem.

Uma boa condição de secagem foi definida como aquela que realizada em temperatura que não houvesse oxidação significativa do produto reduzisse o teor de água aos níveis equivalentes ao processo por via sêca em uso no IPEN.

Outro objetivo do trabalho, considerado de relevante importância, é o treinamento de pessoal no manuseio de produtos perigosos, no caso o ácido fluorídrico e de material radioativo, no caso UO_2 e o próprio UF_4 .

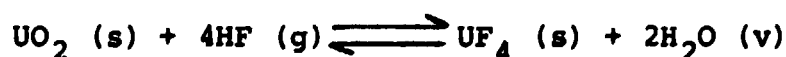
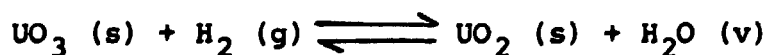
CAPÍTULO - II - UF₄ PROCESSOS DE OBTENÇÃO E PROPRIEDADES

Conforme dito anteriormente existem dois grupos de processos de fabricação de UF₄: a) via seca; b) via aquosa.

II - 1 - Processos de fabricação de UF₄ por via seca

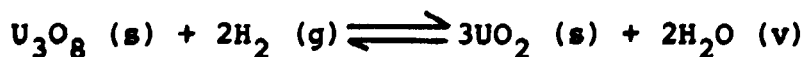
II - 1.1 - Preparação de UF₄ por fluoretação do UO₂

Neste caso a seqüência de operações utilizada é a redução de UO₃ por hidrogênio, seguida do tratamento do UO₂ resultante com HF anidro, à pressão atmosférica:



A redução do UO₃ é realizada em temperaturas de 500 - 700°C, a água saindo do equilíbrio na forma de vapor.

Uma alternativa é a redução do octóxido de urânio:



recomendada quando se tem problemas de armazenamento do UO₃, pois este óxido é muito higroscópico.

A fluoretação é uma reação relativamente lenta e sua ve

locidade não mostra muita dependência da temperatura acima de 350°C (29).

A preparação de UF_4 por esse processo tem sido adotada no Canadá, França, Checoslováquia, África do Sul, Estados Unidos, Portugal, Brasil, Japão, Espanha, Alemanha e Suécia (5, 13, 19, 24, 27, 29, 30, 41).

Os processos de fabricação de UF_4 utilizam comumente reatores tipo leito móvel ou leito fluidizado.

Nos reatores tipo leito móvel o escoamento é para baixo na secção vertical e o material é retirado através de rosca transportadora na secção horizontal (37).

Geralmente os reatores são do tipo L e a reação de redução pode ser efetuada na primeira metade da região vertical. A fluoretação é realizada na segunda metade da região vertical e também na região horizontal, como segurança de completção da reação.

Uma representação esquemática do reator tipo leito móvel é apresentada na Figura nº 1.

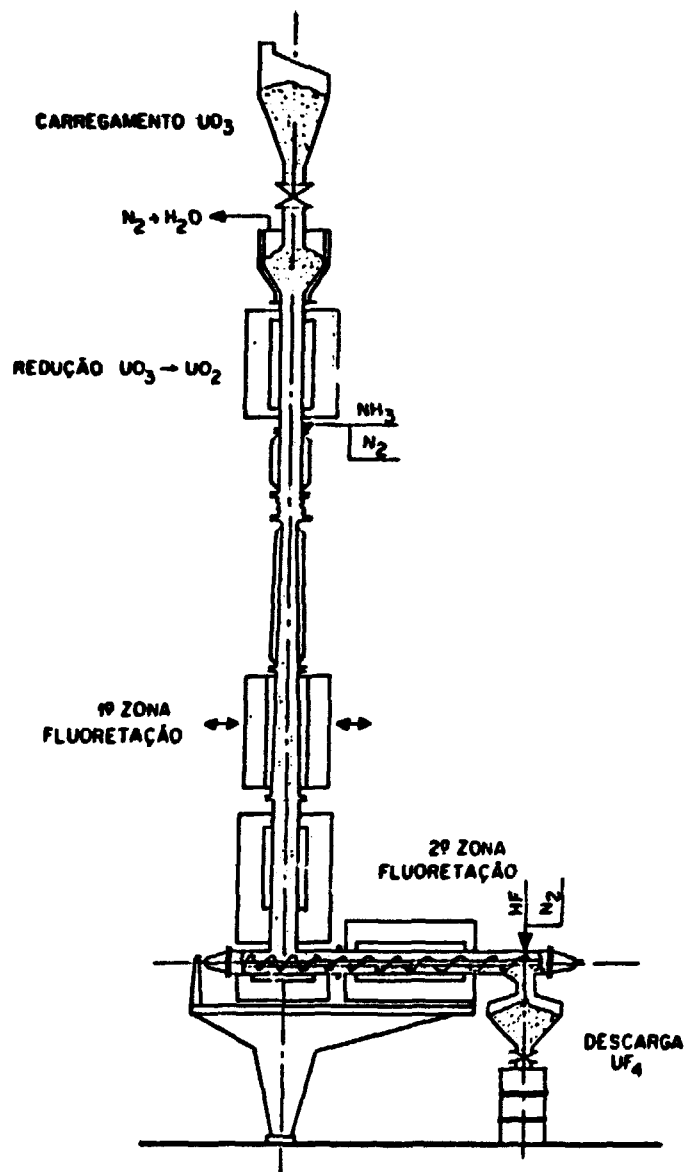


Figura 1: Reator tipo Leito Móvel.

Nos reatores tipo leito fluidizado existe, no meio reacional, uma condição expandida em que as partículas sólidas estão suportadas por forças de arraste originadas pela passagem da fase gasosa entre os interstícios que as separam, com uma velocidade crítica (37).

Nos reatores tipo leito fluidizado para a fabricação de tetrafluoreto de urânio a fluidização é obtida pela passagem de uma corrente, composta de HF e N_2 , em um leito de partícu

las de UO_2 .

Uma representação esquemática do reator tipo leito fluidizado é apresentada na Figura nº 2.

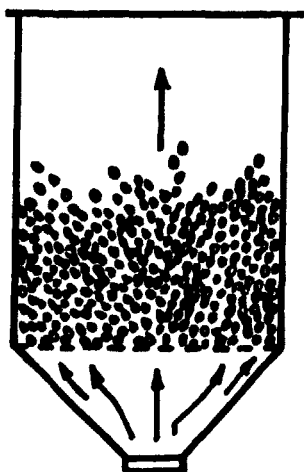
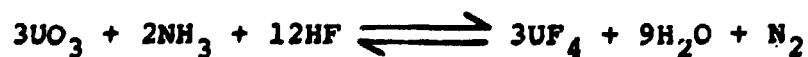


Figura 2: Reator tipo leito fluidizado

II - 1.2 - Preparação de UF_4 por reação de UO_3 com NH_3 e HF gasoso.

O processo consta de apenas uma etapa para a preparação do UF_4 e consiste na passagem da mistura NH_3 e HF pelo UO_3 , à 500 - 750°C. A reação é muito rápida e produz UF_4 de alta pureza (13, 23, 29):



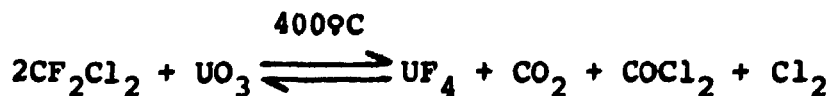
Na prática, existem dificuldades para aplicação do processo que o inviabilizam:

- . A temperatura em que ocorre a redução (750°C) é superior à temperatura de sinterização do UF₄ (550°C).
- . O tempo de residência dos compostos de urânio, no reator, deve ser muito pequeno.
- . A mistura de HF com NH₃ é explosiva e tem seu perigo potencializado pelas altas temperaturas.
- . A escolha de material que resista simultaneamente ao HF e ao NH₃ em altas temperaturas, e que possua qualidades mecânicas para construção de um reator impossibilita a aplicação do processo em escala industrial.

II - 1.3 - Preparação de UF₄ pela reação de Óxidos de Urânio com Hidrocarbonetos Fluorados (Freon)

Pode-se utilizar um Freon como agente de fluoretação, por exemplo, CF₂Cl₂ (Freon 12).

A reação que ocorre é a seguinte:



Foram descritos resultados das reações de diferentes Freons com os óxidos de urânio UO₂, U₃O₈ e UO₃ (13, 23, 29, 35).

A reação consiste em fazer passar uma corrente de Freon sobre o óxido de urânio contido em um bote construído com fluoreto de cálcio ou grafita.

A principal limitação do processo descrito é que não se consegue obter, de forma simultânea, três condições desejáveis para o UF_4 :

- . Grau de conversão acima de 95%
- . Densidade acima de 1 g/cm^3
- . Alta pureza

Outra limitação é que os reatores não podem ser construídos em níquel, cobre, platina e aço inoxidável por sofrerem ataque químico dos reagentes, além de promoverem pirólise com a deposição de carbono.

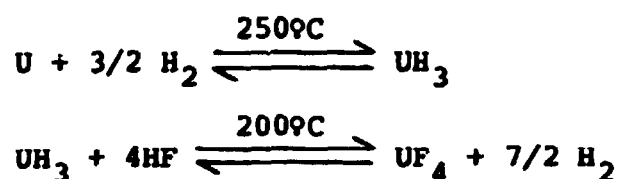
Os reatores têm sido construídos de grafita ou fluoreto de cálcio com conseqüente contaminação do UF_4 obtido.

As vantagens do método são a simplicidade do equipamento e a possibilidade de aplicação da reação para todos os óxidos de urânio.

Os melhores resultados foram obtidos pela reação do $C_2F_4Cl_2$ (Freon 114) com UO_3 e CF_2Cl_2 (Freon 12) com UO_2 .

II - 1.4 - Preparação de UF_4 a partir de Urânio Metálico ou de Hidreto de Urânio (UH_3) por fluoretação em altas temperaturas

O urânio metálico pode ser rapidamente convertido em tetrafluoreto de urânio por meio das reações abaixo indicadas:



A temperatura de $200^{\circ}C$ parece ser suficiente para a formação do UF_4 , entretanto, em um sistema estático a reação do HF com UH_3 , à $270^{\circ}C$, ainda é incompleta com embolotamento do leito de reação. Torna-se necessário uma agitação eficiente.

O UH_3 decompõe-se à $500^{\circ}C$, resultando em partículas metálicas finamente divididas que em contato com HF leva a um bom grau de conversão de UF_4 .

O UCl_3 pode substituir o UH_3 e a similaridade pode ser observada na equação seguinte:



De imediato duas sérias restrições podem ser feitas ao processo:

. A excessiva quantidade de calor gerada na reação,

que precisa ser removida, não permite a produção de quantidades maiores que 1 kg de UF₄ por vez.

- . Industrialmente o urânio metálico é fabricado a partir de UF₄. Não há vantagem alguma em se obter primeiro o urânio elementar, transformá-lo em UH₃, para depois chegar-se ao UF₄.

II - 1.5 - Preparação de UF₄ pela reação de UO₂ com Bifluoreto de Amônio

O UF₄ pode ser preparado pela reação do fluoreto ou bifluoreto de amônio com UO₃:



Temperaturas da ordem de 700°C são necessárias para realizar a reação e o produto fica isento de NH₃.

Em temperaturas mais baixas, da ordem de 450°C, obtêm-se produtos do tipo NH₄UF₅ (23, 29, 35).

Para realizar esta reação é necessário a passagem de uma corrente gasosa do fluoreto de amônio decomposto (NH₃ + HF) sobre o óxido.

A similaridade entre este processo e o descrito em II - 1.2 é evidente.

II - 2 - Processos de Fabricação de UF_4 por Via Aquosa

II - 2.1 - Preparação de UF_4 a partir de sais de U^{VI}

Os métodos de preparação de UF_4 por via aquosa foram desenvolvidos em sua maioria pelos ingleses. Suas várias modificações foram todas baseadas no trabalho desenvolvido por Bolton em 1866 (7, 8).

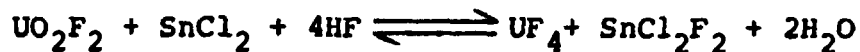
Essencialmente os processos consistem na redução do urânio, contido em soluções de fluoreto de urânio, cloreto de urânio ou sulfato de urânio, para o estado tetravalente e a precipitação do tetrafluoreto de urânio pela adição de ácido fluorídrico.

Vários compostos de urânio têm sido empregados como material de partida e vários agentes redutores têm sido utilizados

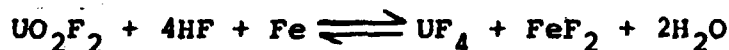
Os agentes redutores mais usados são:

- | | |
|----------------------------|----------------|
| - Cloreto de estanho (II) | - $SnCl_2$ |
| - Sulfato de ferro (II) | - $FeSO_4$ |
| - Cloreto de cobre (I) | - $CuCl$ |
| - Cloreto de crômio (III) | - $CrCl_3$ |
| - Cloreto de titânio (III) | - $TiCl_3$ |
| - Dióxido de enxofre | - SO_2 |
| - Hipossulfito de sódio | - $Na_2S_2O_4$ |

Uma visão geral do processo pode ser obtida das reações do fluoreto de urânio com cloreto estânico e com hipossulfito de sódio.



Metais como o ferro e o mercúrio também são usados no processo redução-precipitação:



Uma alternativa é a substituição dos agentes redutores pela redução eletrolítica, que evita a possível contaminação do produto pelo agente redutor.

A preparação de UF_4 por esse processo tem sido adotado em vários países: Estados Unidos, Espanha, Austrália, Japão, Canadá, Inglaterra, África do Sul e Índia (1, 2, 3, 13, 14, 15, 21, 22, 23, 25, 28, 32, 39, 40, 42, 43, 44, 46).

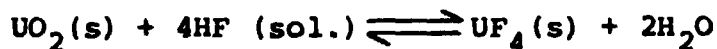
O processo de redução-precipitação tem encontrado sua principal aplicação na recuperação do urânio contido em soluções diluídas.

II - 2.2 - Preparação de UF_4 a partir de UO_2

O UF_4 obtido da reação de UO_2 com ácido fluorídrico é de

fácil preparação.

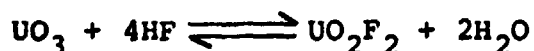
A simplicidade do processo pode ser resumida na reação:



Os outros passos do processo são filtração, para separação do produto e secagem para eliminação da água livre e associada.

No processo o UO_2 é adicionado pouco a pouco em uma solução de ácido fluorídrico.

A mistura é mantida sob agitação até a reação se completar. A separação do UF_4 é feita por filtração. O U^{VI} presente inicialmente, reage com o HF segundo a reação:



o fluoreto de uranilo permanece em solução sendo retirado com a água mãe. No próprio filtro o UF_4 é lavado para retirar o UO_2F_2 retido na torta. Após a lavagem o UF_4 retirado do filtro é posto em estufas para secar (23, 29, 34, 35). O produto obtido desta forma é praticamente isento de UO_2 e UO_2F_2 .

O processo descrito apresenta algumas vantagens em relação aos outros.

O equipamento, devido as baixas temperaturas envolvidas

na reação, pode ser construído com plásticos (polietileno, polipropileno) ou aço-carbono revestido com plástico, enquanto outros processos exigem equipamentos construídos com metais especiais (monel, inconel, níquel), o que encarece o custo de uma planta de fabricação.

O fato de praticamente todo o UO_2 reagir formando o produto insolúvel (UF_4) e de UO_3 reagir formando UO_2F_2 solúvel, permite a retirada do UF_4 , por filtração, com baixo teor de urânio hexavalente. As impurezas na forma de fluoretos solúveis são também eliminadas pela lavagem, conferindo ao UF_4 elevada pureza química. O UF_4 obtido no processo apresenta pureza acima de 98%.

As baixas temperaturas envolvidas no processo minimizam a corrosão dos equipamentos em contato com a solução.

Uma das maiores vantagens do processo por via aquosa é a segurança de se usar soluções de ácido fluorídrico em vez do fluoreto de hidrogênio.

A 40°C a pressão de vapor de soluções de HF 20% (m/m) é de 1,51 mm de Hg enquanto a 188°C a pressão de vapor do fluoreto de hidrogênio é de 14500 mm de Hg.

Sabendo-se que nos processos por via aquosa, neste trabalho, as condições de manipulação do fluoreto podem até serem mais brandas que as citadas e que, nos processos por via

sêca, as condições são sempre mais severas, pode-se afirmar que nos processos por via aquosa, o risco para o operador é no mínimo 10 000 vezes menor que nos processos por via sêca.

Embora os Estados Unidos tenham sido dos primeiros a estudar o processo (33), o Canadá é o país que mais tem desenvolvido este tipo de processo (4, 5, 30).

II - 3 - Propriedades Químicas do UF₄

O tetrafluoreto de urânio é um sólido cristalino de cor verde, podendo ser considerado quimicamente uma substância estável. Ele se apresenta em duas espécies polimórficas. Abaixo de 833°C é monoclinico e acima desta temperatura apresenta modificação para triclinico.

O UF₄ obtido por sublimação, a 1000°C, sob vácuo, consiste de cristais verdes, com a forma de agulhas de vários milímetros de comprimento e mais de 0,5 mm de diâmetro. A maioria deles parece em geminados paralelos ao longo da agulha. Os cristais são triclinicos e os geminados simulam um sistema monoclinico simétrico (9).

A estabilidade do UF₄ cristalino pode ser atribuída a sua elevada energia de ligação. A oxidação do U^{IV} a U^{VI}, normalmente UF₆ ou UO₂²⁺, requer fortes agentes oxidantes. Da mesma forma a redução do UF₄ a UF₃ ou diretamente a urânio me

tálico, requer severas condições. Ao contrário, muitos reagentes oxidam facilmente UF₃ a UF₄ (23, 29).

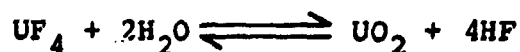
II - 3.1 - Comportamento de UF₄ em Água

O UF₄ é muito pouco solúvel em água e a solubilidade em função da temperatura (13, 23) é apresentada a seguir:

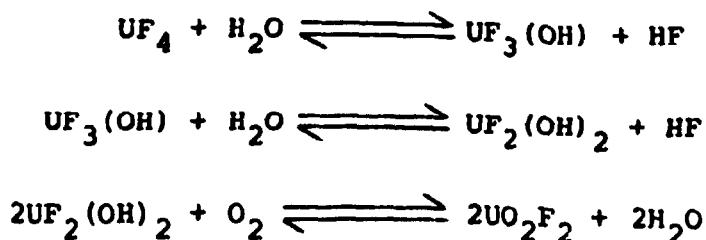
| <u>Temperatura (°C)</u> | <u>Solubilidade (mg/l)</u> |
|-------------------------|----------------------------|
| 0 | 7,1 |
| 25 | 23,8 |
| 60 | 95,2 |

II - 3.2 - Ação de Vapor Sobre UF₄

O UF₄ quando tratado com vapor d'água seguido da remoção rápida do HF formado e/ou excesso de vapor de água, será convertido em UO₂. A reação é mais acentuada com o aumento da temperatura. A reação é muito lenta abaixo de 150°C e torna-se rápida a 600°C, sendo essa a temperatura utilizada na prática para obtenção do óxido (9, 13):



Quando o vapor d'água contém oxigênio ocorre hidrólise do UF₄ cujo produto final é o UO₂F₂ (29).



A conversão hidrolítica de UF_4 a óxidos de urânio tem sido adaptada como método analítico para a determinação de flúor em UF_4 . A completa hidrólise é obtida usando vapor super aquecido num aquecedor de quartzo, sendo o HF 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 a determinação espectrográfica de elementos traços (29).

II - 3.3 - Solubilidade em Sistema HF - H_2O

A solubilidade do UF_4 em ácido fluorídrico é muito pequena e pode ser observada na Figura nº 3 (23):

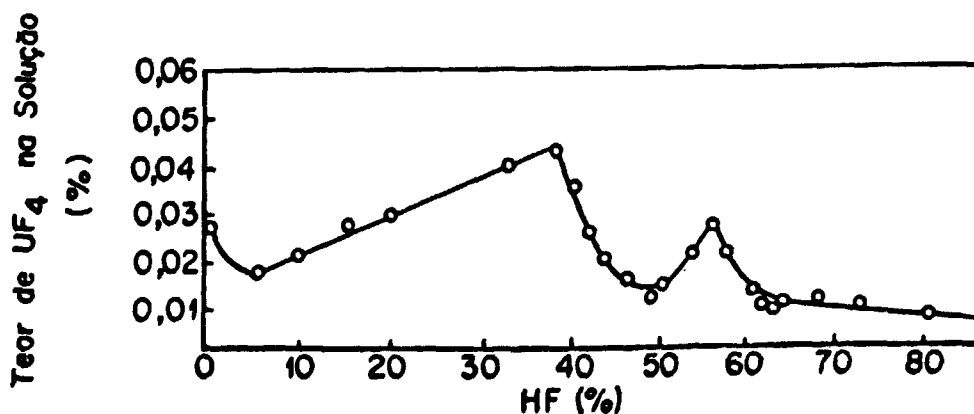


Figura 3: Solubilidade do UF_4 no Sistema $\text{UF}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{HF}$ em Função da Concentração de HF.

No sistema $\text{UF}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{HF}$ existem três fases sólidas: UF_4 , $\text{UF}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{UF}_4 \cdot 4\text{HF}$ que são extremamente sensíveis à H_2O e só existem em soluções que contenham mais de 55% de HF, visualizado na Figura nº 4 (23):

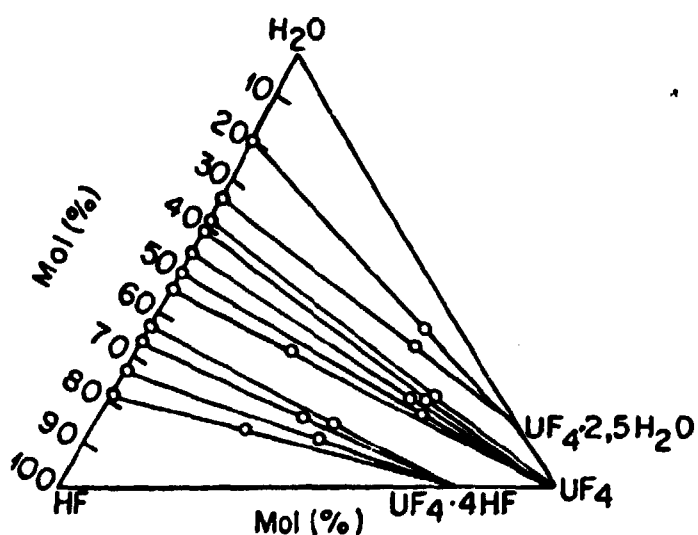
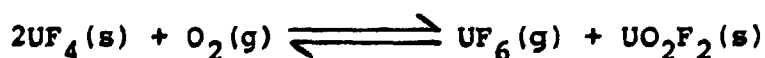


Figura 4: Diagrama de Fases do Sistema $\text{UF}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{HF}$.

II - 3.4 - Ação de Agentes Oxidantes

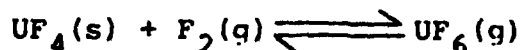
A reação entre oxigênio puro ou contido no ar e UF_4 ocorre rapidamente em temperaturas acima de 800°C . A reação é completa na ausência de vapor de água:



Essa reação é usada em laboratório para preparação de UF_6 , mas é também de interesse tecnológico, porque é possível preparar UF_6 sem flúor elementar (9, 13, 29, 35).

Pode-se obter UF₆ pela mesma reação em temperaturas mais baixas com uso de catalisadores (9).

O flúor elementar reage com UF₄ acima de 250°C, formando UF₆ (25):



Os ácidos oxidantes dissolvem o UF₄ com formação de sais do íon urânio. Outros agentes oxidantes reagem com UF₄ formando compostos de urânio.

Na Tabela I resumem-se os principais procedimentos de solubilização do UF₄, com ou sem oxidação (35):

TABELA I - PROCEDIMENTOS DE SOLUBILIZAÇÃO DO UF₄

| REAGENTE | REAÇÃO | PRODUTO DA REAÇÃO |
|---|---|----------------------------------|
| - Ácido Perclórico Clorídrico Sulfúrico Fosfórico + Ácido Bórico (*) | Solubilização rápida | Solução de Urânio (IV) |
| - Solução de Sulfato Cálcico | Dissolução | Sulfato de Urânio |
| - NH ₄ OH + H ₂ O ₂ | Dissolução completa | Peronitrato |
| - Peróxidos Alcali- nos | Dissolução rápida | Peronitratos |
| - Soluções de sais fêrricos (FeCl ₃ , FeF ₃) | Dissolução acelerada pela formação de com- plexo entre U ⁴⁺ e Fe | Sais de Urânio |
| - Solução de Al(NO ₃) ₃ ou AlCl ₃ , em ebulição | Dissolução rápida, prevalentemente com a formação do complexo AlF ₆ ³⁻ | Sal de Urânio |
| - Al(NO ₃) ₃ . 9H ₂ O, solução saturada | Dissolução | Fluoreto de Urânio |
| - Solução de Oxalato de Amônio 0,4% | Dissolução moderada | Oxalato Urânico pouco solúvel |
| - Carbonato Alcalino + H ₂ O ₂ | Dissolução rápida | Carbonato de Urânio |

TABELA I - (continuação)

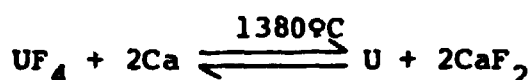
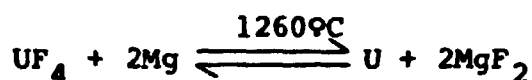
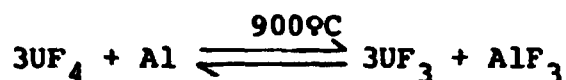
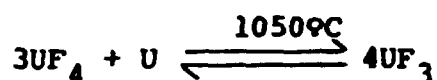
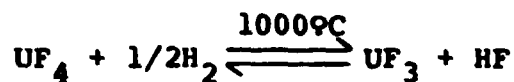
| REAGENTE | REAÇÃO | PRODUTO DA REAÇÃO |
|---|---|--|
| - Ácido Perclórico Fumegante | Dissolução Fácil | Perclorato de Urânio |
| - Ácido Perclórico Concentrado, a Frio | Ataque Fraco | Perclorato Urânico |
| - Ácido Nítrico | Ataque Lento | Nitrato de Urânio |
| - Ácido Clorídrico | Ataque lento. A velocidade de ataque aumenta com a concentração de HCl. | Clorato de Urânio (IV) |
| - Ácido Sulfúrico Concentrado, a Frio Fumegante | Ataque Lento Solubilização | Sulfato de Urânio |
| - Ácido Sulfúrico diluído + SiO ₂ | Dissolução Rápida | Solução de Sulfato de Urânio + Ácido Fluog silício |
| - Ácido Fosfórico concentrado, a Frio | Ataque Fraco | Fosfato Urânico |
| - Ácido Fosfórico, a quente | Dissolução | Fosfato Urânico |
| - Ácido Nítrico + Ácido Bórico (*) | Solubilização Rápida | Nitrato de Urânio |

* A presença do ácido bórico acelera a solubilização em meio ácido, formando o Ion Fluorobórico.



II - 3.5 - Ação de Agentes Redutores

Hidrogênio puro, alumínio e urânio metálico, reduzem UF₄ a UF₃. Os metais alcalinos e alcalino-terrosos reduzem o UF₄ a urânio metálico. Cálcio e magnésio são os metais preferencialmente usados para a obtenção de urânio metálico (13, 24, 29, 35).



II - 4 - Propriedades Químicas do Fluoridreto e do Ácido Fluorídrico (26)

Todo operador deve conhecer as principais propriedades do fluoridreto e do ácido fluorídrico, para sua segurança, no manuseio destes produtos.

O fluoreto de hidrogênio atua sobre muitas substâncias por causa da grande tendência a se unir à água, agindo como desidratante. Assim, as soluções aquosas com tensão de vapor elevada (acima de 70% em HF) fumegam em contato com o ar úmido.

Haletos de muitos elementos, por exemplo: cloretos de fósforo, arsênio, silício e antimônio, reagem com fluoreto de hidrogênio com liberação de cloreto de hidrogênio. Com muitos óxidos não-metálicos, por exemplo: do fósforo e do silício, o ácido fluorídrico produz fluoretos não-metálicos e água. Assim sendo, o ácido fluorídrico ataca vidros de silicato e de borato.

A temperatura ambiente, quase todos os metais são resis-
tentes ao fluoreto de hidrogênio anidro. O ataque inicial é
elevado, com formação de hidrogênio e do fluoreto respectivo.
Após a passivação o filme de fluoreto depositado protege a
superfície e diminui a velocidade de ataque a valores muito
pequenos. A resistência do ferro às soluções de ácido fluorí-
drico é muito boa até cerca de 70% HF. Platina e prata,
principalmente para fins técnicos, bem como, carbono e, com
determinadas restrições, também o chumbo, são resistentes ao
ácido fluorídrico diluído, mesmo em temperaturas elevadas,
porém somente na ausência de substâncias oxidantes, como pe-
róxidos, óxidos de nitrogênio, cloro e ácido sulfúrico. Aci-
ma de determinadas temperaturas, diferentes em cada caso,
também fluoretos como os de cálcio e de berílio são estáveis.

As soluções de ácido fluorídrico reagem violentamente
com muitos produtos químicos, fato a ser considerado para o
transporte e para a armazenagem de HF perto de outros produ-
tos químicos.

Assim, o comportamento de solução a 70% de ácido fluo-
rídrico frente a uma série de produtos químicos representati-
vos foi o seguinte:

Ácido Fluorídrico a 70%
Intensidade da Reação

Risco Elevado

.Solução de hidróxido .Monoetanolamina
de sódio a 60%

.Ácido cloro-sulfônico

Risco Elevado - (cont.)

| | | |
|-------------------|------------------------|----------------------------|
| .Anidrido acético | .Oleum | .Óxido de propileno |
| .Etilenodiamina | .Ácido sulfúrico a 96% | .Hidróxido de amônio a 28% |
| .Propilactona | .Acetato de vinílica | |

Risco Médio

.Epicloridrina

Risco Baixo

| | | |
|----------|-----------------|-----------|
| .Anilina | .n-Butiraldeído | .Piridina |
|----------|-----------------|-----------|

II - 5 - Propriedades Físicas do UF₄

II - 5.1 - Ponto de Fusão

P.F. = 960 ± 5°C, determinado por pirômetro óptico (29).

II - 5.2 - Volatilidade

O UF₄ não é apreciavelmente volátil em atmosfera de N₂ seco, a 800 - 880°C. A pequena volatilização observada pode ser atribuída à presença de UO₂F₂ (29).

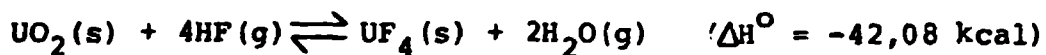
II - 5.3 - Densidade

A densidade teórica é de 6,63 g/cm³.

A densidade determinada experimentalmente está compreendida entre 6,43 e 6,95 g/cm³ (35).

II - 5.4 - Dados Termodinâmicos

A fluoridretação de UO₂ pode ser descrita pela seguinte equação (29):



Entalpia do UF₄ a 25°C

$$\Delta H_{25^\circ\text{C}} = -424,6 \text{ kcal/mol}$$

Entropia do UF₄ a 25°C

$$\Delta S_{25^\circ\text{C}} = 36,13 \text{ cal/mol}$$

Características termodinâmicas de algumas reações de interesse na preparação de UF₄, pela fluoretação de UO₂, são apresentados na tabela II.

TABELA II - Características termodinâmicas de reações de importância na produção de UF₄ (1)

| REAÇÃO | ΔH° | | ΔF° | |
|--|------------------|-------|------------------|-------|
| | Kcal/at.g U | | Kcal/at.g U | |
| | 25°C | 600°C | 25°C | 600°C |
| $\text{UO}_2(\text{s}) + 4\text{HF}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{UF}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ | -43,2 | -41,3 | -31,2 | -7,0 |
| $\text{UO}_3(\text{s}) + 2\text{HF}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{UO}_2\text{F}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ | -29,8 | -29,6 | -21,1 | -4,7 |
| $1/3 \text{U}_3\text{O}_8(\text{s}) + 8/3 \text{HF}(\text{g}) \rightleftharpoons 2/3 \text{UO}_2\text{F}_2(\text{s}) + 1/3 \text{UF}_4(\text{s}) + 4/3 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ | -30,4 | -29,1 | -20,8 | -2,3 |
| $\text{UF}_4(\text{s}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 1/2 \text{UO}_2\text{F}_2(\text{s}) + 1/2 \text{UF}_6(\text{g})$ | -5,0 | -7,5 | 0,2 | 11,6 |

II - 6 - Propriedades Físicas do Fluoridreto e do Ácido Fluorídrico (26)

O fluoreto de hidrogênio anidro ou fluoridreto é incolor, quando liquefeito, fumegante e corrosivo, produzindo queimaduras graves quando em contato com a pele. Os seus vapores são muito irritantes à vista e às mucosas.

O produto anidro entra em ebulição a 19,5°C. Quando liquefeito tem a mesma densidade da água, sendo com ela miscível em todas as proporções.

O gás é mais leve que o ar e pela absorção de água seus vapores são mais densos, se deslocando ao nível do solo.

As principais propriedades físicas do fluoreto de hidrogênio estão na tabela III:

TABELA III - Propriedades físicas do fluoreto de hidrogênio anidro e 70% (m/m).

| <u>HF</u> | | <u>100%</u> | <u>70%</u> |
|---|---------|-------------|------------|
| Massa molecular | (g/mol) | 20,01 | |
| Ponto de fusão | (°C) | -83,1 | -69 |
| Ponto de ebulição a 1 atmosfera | (°C) | 19,9 | 66,4 |
| Entalpia de fusão | (J/g) | 229 | |
| Entalpia de evaporação no ponto de ebulição a 1 atmosfera | (J/g) | 1290 | |

TABELA III - (cont.)

| <u>HF</u> | | <u>100%</u> | <u>70%</u> |
|---------------------------------------|----------------------|-------------------------|------------|
| Calor de formação do HF gás | (kJ/mol) | -271,8 | |
| Densidade a 0°C, 1 atmosfera | (g/cm ³) | 0,98 | 1,22 |
| Densidade do líquido a 25°C | (g/cm ³) | 0,9576 | 1,22 |
| Densidade do vapor saturado a 25°C | (g/L) | 3,553 | |
| Pressão de vapor a 25°C | (atm) | 1,24 | |
| Temperatura crítica T _C | (°C) | 188 | |
| Pressão crítica P _C | (atm) | 65,8 | |
| Calor específico a 0°C | (J/g°K) | 2430 | |
| Viscosidade a 0°C | (mPa.s) | 0,256 | |
| Tensão superficial a 0°C | (mN/m) | 10,1 | |
| Constante dielétrica a 0°C | | 83,6 | |
| Constante de dissociação a 25°C | | 6,16 x 10 ⁻⁴ | |
| Calor de hidratação | (J/mol) | 48390 | |

O fluoreto de hidrogênio a 0°C e pressão atmosférica é um líquido incolor. Na fase gasosa, em temperaturas mais elevadas, encontra-se como monômero e em temperaturas inferiores formam-se oligômeros: (HF)₂ até (HF)₆, os quais, em estado sólido, compactam-se formando compridas cadeias em forma de zig-zague.

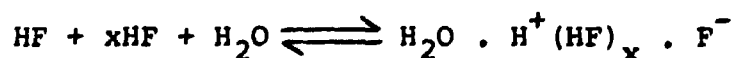
Esta estrutura esclarece também os pontos de ebulição e de fusão relativamente altos e o elevado calor específico em comparação com o cloreto de hidrogênio.

O fluoreto de hidrogênio se comporta como ácido forte, no sentido de um forte doador de prótons, porque a ligação H-F é relativamente fraca ($G = -136$ kcal/mol) e isto vai influenciar as suas propriedades físicas e químicas.

Assim a solubilidade das substâncias no produto anidro liquefeito está relacionada com a sua capacidade de doar prótons. Os compostos contendo nitrogênio, oxigênio e enxofre são muito solúveis.

As soluções de compostos orgânicos no fluoridreto anidro liquefeito são condutoras, o que é a base da fluoração eletroquímica para a produção de compostos fluorados.

As soluções aquosas são ácidos fracos porque há polimerização, inativando os prótons na ligação com hidrogênio:



As ligações secundárias hidrogênio-fluor no fluoreto de hidrogênio fazem com que o ponto de ebulição seja muito elevado (19,59C), quando comparado aos demais halogenetos de hidrogênio, sendo o gás mais imperfeito já estudado.

O fluoreto de hidrogênio forma azeótropos com a água. A mistura com ponto de ebulição constante à pressão atmosférica contém 38,2% de HF e entra em ebulição a + 112,29C. Assim, é possível, mediante fracionamento de ácidos com um teor acima de 40% HF, obter-se fluoreto de hidrogênio anidro.

O calor de formação ΔH e a energia livre ΔF do fluoreto de hidrogênio são constantes.

São conhecidos 3 hidratos, com uma, duas e quatro moléculas de fluoreto de hidrogênio por molécula de água, que cristalizam em baixas temperaturas, se separando das soluções aquosas nas concentrações correspondentes.

CAPÍTULO III - OBTENÇÃO DE UF₄ PELA REAÇÃO DE UO₂ COM ÁCIDO FLUORÍDRICO

III - Parte Experimental

III - 1 - Introdução

Esta dissertação apresenta os estudos, realizados em la boratório, das condições apropriadas de preparação de UF₄, por fluoretação de UO₂ em meio aquoso, complementados por dados de obtenção experimental em uma instalação piloto construída a partir dos primeiros resultados.

O UF₄ produzido durante os experimentos foi usado na obtenção de urânio metálico e na produção de hexafluoreto de urânio, colaborando com o cumprimento das metas do IPEN - CNEN/SP para o ciclo do combustível nuclear.

Durante a realização do trabalho, tanto a nível de bancada como na Unidade Piloto, foram treinados cerca de 20 técnicos de nível médio e superior.

III - 2 - Equipamento

A seleção de materiais para construção do reator apontou

sete possibilidades: hastelloy, monel, níquel, cobre, alumínio, polietileno e polipropileno (37). O PVC também é uma opção, para temperaturas até 60°C e como revestimento de reatores em aço-carbono.

Hastelloy, monel, níquel e cobre foram descartados pelo preço proibitivo.

O alumínio mostrou ser susceptível ao ataque químico no decorrer da reação.

O polietileno e polipropileno mostraram-se adequados para construção do reator, por suas resistências química e térmica, nas condições de operação idealizadas e por seus custos razoavelmente baixos e fácil aquisição no comércio local.

Optou-se pela construção dos reatores em polietileno.

Os agitadores foram construídos em monel e PVC para as unidades piloto e de bancada, respectivamente.

III - 2.1 - Montagem e Instalação da Unidade de Bancada

Esta unidade de preparação de UF_4 (figura nº 5) consta de:

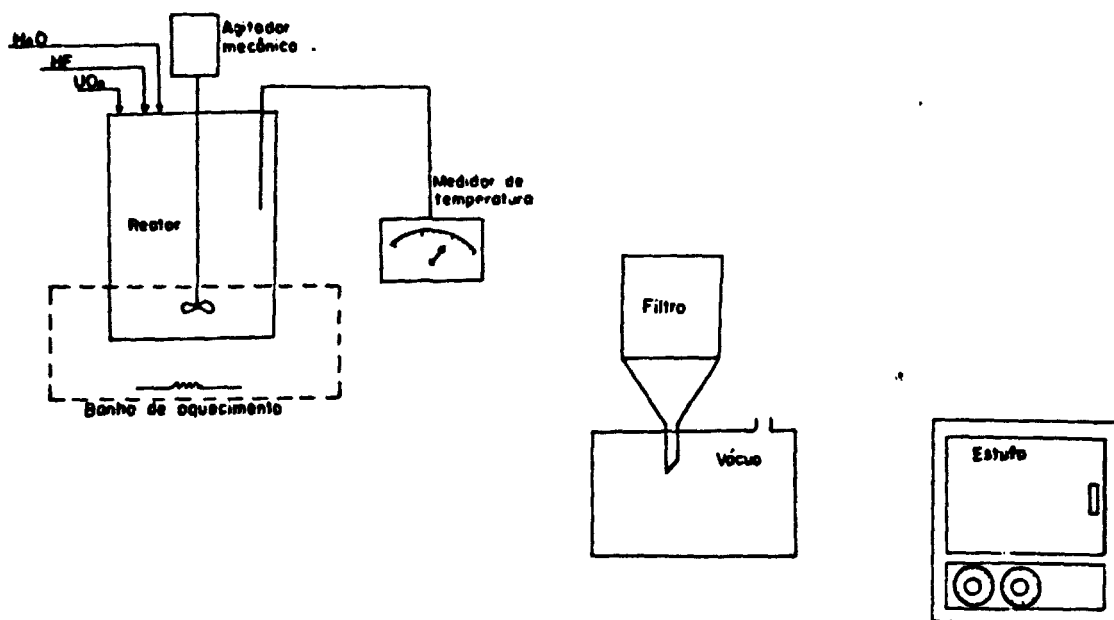


Figura 5 : Unidade de Bancado para Obtenção de UF₄

a) - Sistema de Reação

Compõe-se de um reator cilíndrico, construído em polietileno de alta densidade, com 35 cm de altura, 30 cm de diâmetro e 1 mm de espessura.

O agitador mecânico é do tipo turbina com quatro palhetas inclinadas em ângulo de 60° e medindo 8 cm cada uma. É acionado por motor elétrico de 220 watts que gira a 360 rpm.

Um banho de aquecimento, capaz de atingir 90°C, em que o reator encontra-se submerso até a altura de 23 cm, a contar da base.

A medida de temperatura da reação foi realizada por meio de um par termoeletrico de cromel-alumel, colocado junto à parede interna do reator e isolado dos reagentes por uma camisa de polietileno.

b) - Sistema de Filtração

Compõe-se de um filtro, construído em aço inoxidável 304, de secção quadrada, com 30 cm de lado e 15 cm de altura. O elemento filtrante utilizado foi, desde o começo, o nº 2075 TNT (Remae Indústria e Comércio) que possui as seguintes características:

| | |
|---|-----------------|
| Fibra | : Polietileno |
| Fio | : Monofilamento |
| Contextura | : Tela |
| Massa/m ² | : 380 g |
| Permeabilidade do ar com 0,5 polegadas de colu- na de água (m ³ /min./m ²) | : 0,6 - 1,5 |
| Espessura | : 0,5 mm |

A filtração foi feita a vácuo, cujo recipiente para o filtrado possui 30 cm de diâmetro e 60 cm de altura, podendo recolher 40 litros de filtrado.

A bomba de vácuo utilizada tem 165 watts de potência e capaz de criar, no sistema, um vácuo de 3 metros de coluna

d'água.

c) - Sistema de Secagem

Compõe-se de uma estufa capaz de atingir 220°C e secar 5 kg do produto em 5 horas, reduzindo a umidade de 50%, em massa, para 0,2%.

III - 2.2 - Montagem e Instalação da Unidade Piloto

Esta unidade de preparação de UF_4 (figura nº 6) consta de:

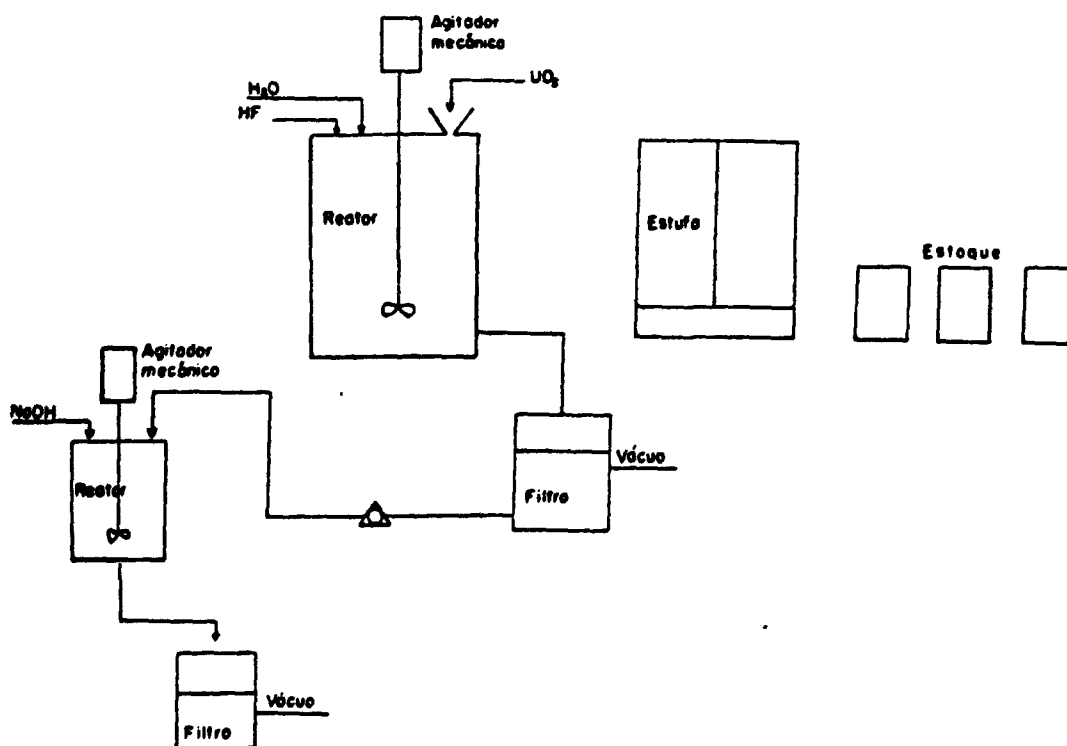


Figura 6: Unidade Piloto para Obtenção de UF_4 .

a) - Sistema de Reação

Compõe-se de um reator cilíndrico, construído em polietileno centrifugado, com 130 cm de altura, 85 cm de diâmetro e 2 mm de espessura com um volume útil de 700 litros

Um agitador mecânico do tipo turbina com quatro palhetas inclinadas em ângulo de 60° e medindo 20 cm cada.

O agitador é acionado por um motor elétrico de 2 HP que gira a 360 rpm.

b) - Sistema de Filtração

Compõe-se de um filtro, construído em aço carbono revestido com borra butílica, com 80 cm de diâmetro e 30 cm de altura. O elemento filtrante utilizado foi, desde o começo, o nº 2075 - TNT (Remae Indústria e Comércio) cujas características foram apresentadas em III - 1.2 - b.

A filtração foi feita a vácuo, cujo recipiente para o filtrado possui 80 cm de diâmetro e 80 cm de altura, com volume útil de 350 litros.

Uma bomba centrífuga foi acoplada ao sistema, para poder ser efetuada a recirculação do filtrado, visando o reaproveitamento do ácido usado em excesso.

c) - Sistema de Alimentação de Reagentes

O ácido fluorídrico é bombeado para o reator, por meio da bomba centrífuga de recirculação do filtrado.

O dióxido de urânio é transportado em ponte rolante, até o topo do reator e alimentado manualmente.

d) - Sistema de Secagem

Compõe-se de duas estufas, capazes de atingir 220°C e secarem 200 kg do produto em 8 horas.

As estufas possuem um sistema de recirculação forçada do ar e recebem o UF_4 colocado em bandeja de alumínio de 75 cm x 50 cm x 5 cm para a operação de secagem.

e) - Sistema de Recuperação do Urânio Contido no Filtrado

Compõe-se de um tanque com agitador mecânico onde o filtrado é tratado com hidróxido de sódio ou potássio até atingir pH 14.

O hidróxido de potássio, apesar do custo ser muito maior que o hidróxido de sódio, tem sido usado por formar um fluoreto muito mais solúvel que o fluoreto de sódio.

O diuranato precipitado é filtrado a vácuo e lavado no próprio filtro para a retirada do fluoreto.

A presença de fluoreto, no diuranato precipitado, é problemática, porque o material retorna para a unidade de purificação de urânio onde o teor máximo permitido é de 50 ppm.

Não há até o momento uma instalação específica para tratamento do filtrado, o qual é tratado nas instalações de purificação de urânio.

III - 3 - Matéria Prima e Reagentes

III - 3.1 - UO_2

O UO_2 usado para os primeiros ensaios apresentava um teor de U^{IV} igual a 80%. O material, uma mistura de UO_3 , UO_2 e UF_4 , é gerado no início de cada operação do reator tipo leito móvel em operação no IPEN.

Mais tarde foi usado um UO_2 apropriado, com as seguintes características:

| | |
|----------------------|-------------------------|
| Teor total de urânio | = 88% em U |
| Teor em U^{IV} | = 87% |
| Densidade Solta | = 3,6 g/cm ³ |
| Densidade Batida | = 4,4 g/cm ³ |
| Relação O/U | = 2,02 |

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

Pureza Espectrográfica do Dióxido de Urânio

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

III - 3.2 - Ácido Fluorídrico

A princípio usou-se o ácido disponível: HF grau analítico como soluções a 45% e HF anidro. Neste caso o gás era bor

bulhado em água e a solução titulada para se conhecer a concentração em HF.

Mais tarde desenvolveu-se o fornecimento de soluções de HF a 45% - grau técnico pela Cia. Nitroquímica Brasileira. Finalmente passou-se a usar ácido fluorídrico de 45% HF de grau técnico, adquirido no comércio local.

As características do ácido são as seguintes:

| | |
|------------------------------------|---------|
| Teor Mínimo de HF | : 45% |
| Teor Máximo de Dióxido de Enxofre | : 0,15% |
| Teor Máximo de Ácido Sulfúrico | : 0,05% |
| Teor Máximo de Ácido Fluorsilícico | : 0,05% |

III - 4 - Caracterização de Reagentes e Produtos

III - 4.1 - Controle Analítico

Determinação de UO₂F₂, UO₂ e UF₄ em UF₄ O método (16) analisa, em seqüência, os produtos mais prováveis existentes juntamente com o UF₄.

Primeiramente o UO₂F₂ é dissolvido com etanol e separado por filtração em placa porosa. A massa residual na placa (UF₄ + UO₂) é tratada com oxalato de amônio, a quente e filtrada em papel. O conteúdo de UF₄ é determinado na solução

de oxalato de amônio. No resíduo é analisado o insolúvel em oxalato de amônio, correspondendo praticamente ao UO_2 não convertido.

Relação O/U - O urânio tetravalente e o urânio total são determinados por métodos titrimétricos (17), após dissolução do dióxido de urânio com ácido fosfórico, usando-se gás carbônico durante a titulação para evitar a oxidação do urânio pelo oxigênio do ar.

A relação O/U é calculada após a determinação dos conteúdos de urânio total e de urânio tetravalente, sendo o urânio hexavalente calculado pela diferença.

H₂O em UF₄ - Uma alíquota de 25 mL de metanol anidro é titulado com reagente Karl Fisher padronizado. Uma porção da amostra de UF₄ é introduzida no recipiente e a titulação continuada até o ponto final anterior (45).

Microconstituintes em UF₄ - Determinados por método espectrográfico (38) em UF₄, em especial Fe, Ni e Cr, que são os principais contaminantes na fabricação do UF₄, assim como outras impurezas provenientes de etapas anteriores.

Perda de Massa (Termogravimetria) - Método de estudo da variação de massa (perda ou ganho) em função da temperatura, que possibilita observar o comportamento do material durante a variação programada de temperatura. Para o estudo de seca-

gem das amostras de UF_4 , fez-se uso de uma termobalança fabricada pela Dupont Instruments, constituída de um analisador termogravimétrico modelo 951 e um analisador térmico modelo 990.

III - 4.2 - Determinação da Densidade

Densidade Solta - Foi obtida de acordo com o método padrão (Norma ASTM - B 212 - 48), que consiste em encher, sob condições determinadas, um recipiente de volume conhecido com o pó e pesar essa quantidade, calculando-se em seguida a relação massa/volume (6).

Densidade Batida - 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. Utiliza-se proveta de 25 mL (6).

III - 5 - Procedimento Experimental para a Obtenção de Tetrafluoreto de Urânio

Faz-se a seguir a descrição pormenorizada das etapas de preparação do UF_4 , pelo método aqui proposto:

- a - preparo da solução de ácido fluorídrico
- b - adição de UO_2

- c - reação
- d - separação do produto
- e - lavagem do produto
- f - recuperação do urânio no filtrado
- g - secagem do produto.

a - Preparação da Solução de Ácido Fluorídrico

Para os primeiros experimentos usou-se HF anidro para o preparo da solução de ácido fluorídrico.

Borbulhou-se HF anidro em água desionizada até atingir-se a concentração desejada.

Apesar de o HF anidro ser liquefeito usou-se o termo borbulhar, porque o calor de diluição do HF em água varia nas condições de operação de 232 a 196 cal/g (26), o que provocava o aparecimento de bolhas na saída do tubo de alimentação.

A quantidade de HF calculada como necessária para preparo da solução era transferida por pressão e o término da adição controlada por pesagem do tanque de HF anidro.

Após a adição, feita sob agitação permanente, no próprio reator, era tirada uma amostra para titulação da concentração de HF na solução.

Quando se usava solução comercial de ácido fluorídrico

a 45% sua diluição era feita no próprio reator, sob agitação permanente e o controle feito volumetricamente.

b - Adição de UO_2

Adotou-se a prática da adição do UO_2 sobre a solução de ácido fluorídrico, feita manualmente e a massa adicionada distribuída em onze frações iguais com intervalo de 6 minutos entre elas.

O fracionamento visava prevenir a elevação descontrolada da temperatura pela exotermicidade de reação e procurava manter sempre o maior excesso de ácido sobre o óxido.

c - Reação

Após os primeiros experimentos concluiu-se que era necessário tempo de reação de 6 horas, sob constante agitação, para que o UO_2 atingisse um grau de conversão superior a 95% nas condições acima descritas.

d - Separação do Produto

O UF_4 obtido em meio aquoso precisa ser separado da água-mãe.

A filtração foi a operação empregada para a separação. O UF_4 após a filtração a vácuo ainda contém aproximadamente 50% de água.

e - Lavagem do Produto

A lavagem objetiva a retirada de algum UO_2F_2 solúvel e do excesso de HF ocluídos no tetrafluoreto.

A lavagem era feita no próprio filtro e não alterava o teor de água no produto, simplesmente deixava o UF_4 isento de UO_2F_2 e de HF.

f - Recuperação de Urânio no Filtrado

Para a maior conversão do UO_2 a UF_4 optou-se por um excesso de HF. Considerando-se que no UO_2 possa haver algum UO_3 , o filtrado do tetrafluoreto representa então uma solução diluída de ácido fluorídrico contendo um pouco de fluoreto de urânio.

A possibilidade de reutilização do HF levou à recirculação do filtrado, usando-o no lugar da água desionizada para preparo da solução de HF.

A freqüência de reutilização do filtrado era controlada

pela concentração do urânio, sendo interrompida quando esta atingia aproximadamente 70 g U/L.

A recuperação do urânio era feita com a adição de hidróxido de sódio ou potássio e o urânio precipitado como diuranato de sódio ou potássio. O diuranato é filtrado e enviado, ainda úmido, à unidade de purificação de urânio.

g - Secagem do Produto

Feita em estufa, a 220°C, por 12 horas consecutivas, a secagem visa colocar o UF_4 obtido por via aquosa dentro de especificação para fabricação de urânio metálico e de hexafluoreto de urânio. O tetrafluoreto úmido é retirado do filtro e colocado sobre bandejas de alumínio em camada de 5 cm de espessura.

III - 6 - Estudo das Variáveis Experimentais para a Transformação de UO_2 em UF_4

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

- Taxa de Conversão
- Filtrabilidade

- Secabilidade
- Densidade
- Fluidez

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

- Tempo de Reação e Excesso de HF
- Temperatura de Reação
- Relação de Fases
- Aglutinação de Partículas
- Temperatura de Secagem

III - 6.1 - Tempo de Reação

Foram efetuados estudos que visavam estabelecer a relação entre o excesso de HF versus grau de conversão do UO_2 para diferentes tempos de reação.

Na figura nº 7 resumem-se os resultados obtidos nas unidades piloto e de bancada, onde foram estudadas a porcentagem de UF_4 no produto variando o excesso de HF em tempos de reação diferentes.

Após iniciados os estudos foram efetuadas modificações nos agitadores mecânicos dos reatores para promoverem maior eficiência de mistura.

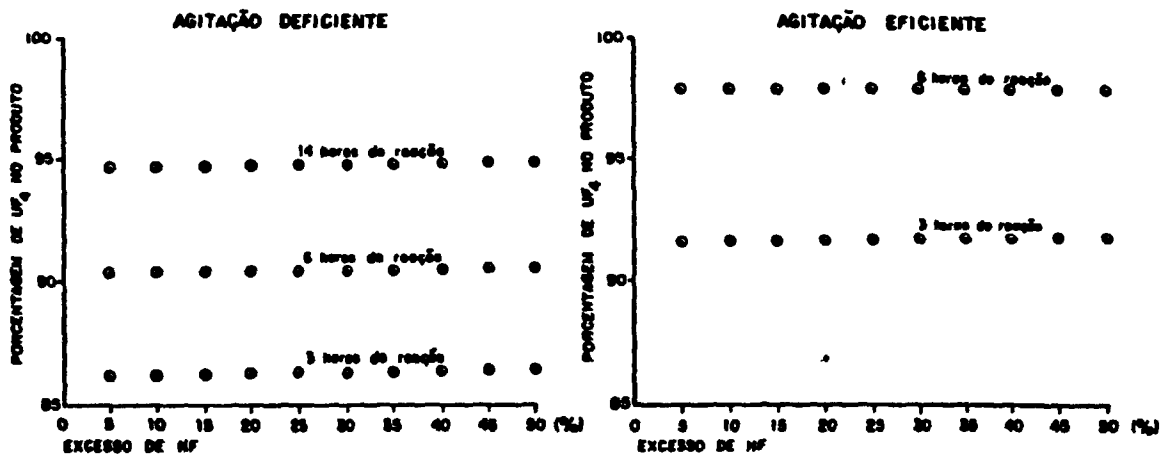


FIGURA 7: EXCESSO DE ÁCIDO VERSUS GRAU DE CONVERSÃO

O gráfico nos fornece importantes informações:

- a - o grau de conversão independe do excesso de ácido, a partir de 5% excesso de HF/UO₂;
- b - a taxa de conversão depende da eficiência do sistema de mistura dos reagentes, aumentando com o tempo de reação;
- c - a melhora da eficiência de intimização da mistura possibilita trabalhar com menores tempos de reação.

Nos sistemas estudados e otimizados (modificação no agitador mecânico) concluiu-se que 6 horas era tempo necessário e suficiente para efetuar a conversão máxima de 98%.

A taxa de conversão foi calculada considerando o conteúdo de U^{IV} no UO₂ e a massa de UF₄.

III - 6.2 - Temperatura de Reação

A partir dos primeiros experimentos observou-se que a densidade do produto era função da temperatura, como era de se prever.

Fez-se um plano de trabalho para a realização de experimentos a 30°C, 50°C e 70°C.

Para as temperaturas de 30°C e 50°C a densidade final do produto não apresentou diferença significativa:

| | | | |
|---------------------------------------|---|------|------|
| UF ₄ obtido a | : | 30°C | 50°C |
| Densidade Solta (g/cm ³) | : | 0,45 | 0,55 |
| Densidade Batida (g/cm ³) | : | 0,65 | 0,75 |

Efetuada a reação a 70°C observou-se uma densificação significativa do produto:

| | | |
|---------------------------------------|---|------|
| UF ₄ obtido a | : | 70°C |
| Densidade Solta (g/cm ³) | : | 1,15 |
| Densidade Batida (g/cm ³) | : | 1,55 |

O aumento na densidade acarretou um aumento no tempo de filtração, de 6 horas para aproximadamente 9 horas de duração.

Várias tentativas foram feitas para diminuir o tempo de filtração do produto. Numa delas fez-se a transformação do

UO₂ a UF₄ em duas etapas de 3 horas cada.

A primeira é realizada em uma determinada temperatura e a segunda em temperatura diferente. Na tabela IV mostram-se os resultados.

TABELA IV - TEMPERATURA DE REAÇÃO VERSUS TEMPO DE FILTRAÇÃO

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

* Realizada à temperatura ambiente houve variação de acordo com o dia em que era efetuada.

Uma melhor visualização da diminuição no tempo de filtração pode ser obtida com as curvas de sedimentação para diferentes temperaturas de reação, mostradas na figura 8:

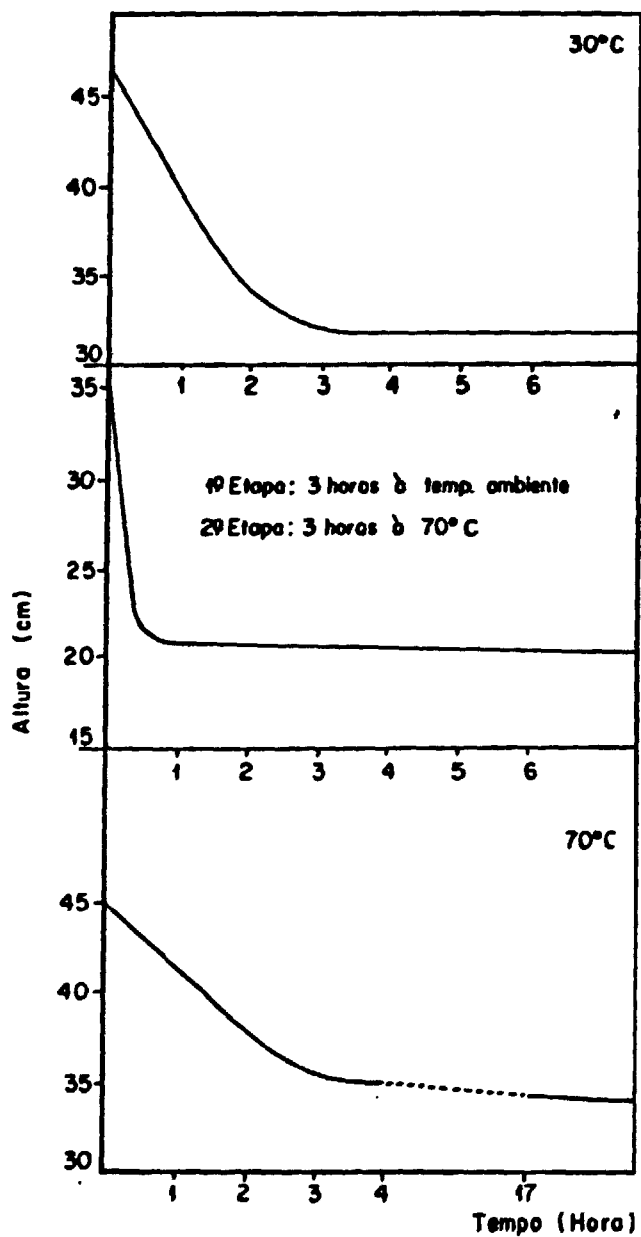


Figura 8: Curva de Sedimentação.

----- Intervalo sem leitura.

A curva de sedimentação foi levantada fazendo-se experi_mentos em proveta de 2 litros e os dados anotados de acordo

com o indicado por diversos autores (10, 12, 18).

Não observou-se a formação de uma zona de dimensões e concentrações variáveis de partículas, indicando que as maiores não excedem em mais de seis vezes as dimensões das menores.

III - 6.3 - Relação de Fases

Fez-se um plano de estudos para se conhecer a taxa de conversão do UO_2 a UF_4 em função da relação entre os volumes das fases líquidas (ácido fluorídrico) e sólidas (UO_2), inicialmente adicionados no reator, a relação molar F/U e a densidade do UF_4 .

Nas tabelas V e VI observam-se os resultados obtidos nos estudos das relações de fase em escala laboratorial e piloto, respectivamente:

TABELA V - ESCALA LABORATORIAL

| | | | | | | | | |
|-----------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $V_l/V_s (L_{HF}/L_{UO_2})$ | 120 | 71 | 28 | 60 | 37 | 18 | 25 | 20 |
| F/U (mol/mol) | 13 | 24 | 10 | 6 | 27 | 13 | 27 | 10 |
| $d_s (g/cm^3)$ | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,9 | 1,1 | 1,2 | 1,4 | 1,4 |
| $d_b (g/cm^3)$ | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 1,5 | 1,5 | 1,6 | 1,7 | 2,0 |
| HF (% massa) | 3 | 5 | 12 | 6 | 9 | 19 | 13 | 17 |
| UF_4 no produto (%) | 97 | 98 | 98 | 98 | 97 | 98 | 98 | 98 |

As massas de UO_2 utilizadas para todos os experimentos laboratoriais foram de 1 kg.

TABELA VI - ESCALA PILOTO

| | | | | |
|---------------------------|-----|-----|-----|-----|
| $Vl/Vs (L_{HF}/L_{UO_2})$ | 21 | 17 | 13 | 12 |
| $F/U (mol/mol)$ | 10 | 10 | 10 | 10 |
| $ds (g/cm^3)$ | 1,7 | 1,6 | 1,8 | 1,7 |
| $db (g/cm^3)$ | 2,6 | 2,7 | 2,6 | 2,8 |
| HF (% massa) | 16 | 20 | 26 | 28 |
| $UO_2 (kg)$ | 10 | 40 | 80 | 100 |
| UF_4 no produto (%) | 97 | 98 | 98 | 98 |

A tabela V mostra que a relação $Vl/Vs = 20$ e a relação $F/U = 10$ representam as melhores condições, em escala laboratorial, para obtenção de um UF_4 de maior densidade.

A tabela VI propicia a formulação de uma regra geral, para cálculo do volume e concentração da solução de ácido fluorídrico, conhecendo-se a massa de UO_2 que se deseja reagir.

A fórmula é válida para massas de UO_2 compreendidas entre 10 kg e 100 kg.

$$C_{HF} = 0,137 M_{UO_2} + 14,7$$

$$V_{SOL} = 2,58 M_{UO_2} + 1,21$$

Onde:

C_{HF} = concentração de HF em g m/m

M_{UO_2} = massa de UO_2 em kg

V_{SOL} = volume da solução de HF em L

III - 6.4 - Aglutinação de Partículas

Na tentativa de aumentar a densidade final do produto e diminuir o tempo de filtração, foram realizados alguns experimentos usando aglutinantes.

As substâncias testadas foram Separan MGL, Separan AP-30, Separan MGL-200 e Separan AP-273 (Dow Chemical Company).

O aglutinante foi solubilizado em água e as seguintes formas de adição foram feitas:

- No início e no fim da reação, neste caso 1 hora antes da filtração;
- Na relação de 1 g até 10 g de aglutinante por kg de UF_4 .

Os resultados não mostraram melhora alguma nas densidades finais do produto, mas a filtração apresentou ligeiras melhoras, diminuindo o tempo de filtração, incluindo as lavagens, de 6 para 5 horas, independente das formas de adição e do tipo de aglutinante.

III - 6.5 - Densidade do UF₄ em Função da Densidade do Óxido

Foi realizado um estudo para se conhecer a influência da granulometria do UO₂ sobre a densidade final do UF₄.

O UO₂ conforme recebido apresenta uma densidade solta igual a 3,6 g/cm³ e batida igual a 4,4 g/cm³. O Óxido foi classificado de acordo com os valores apresentados na tabela VII, para os experimentos, com as respectivas densidades do tetrafluoreto.

TABELA VII - GRANULOMETRIA DO UO₂ x DENSIDADE DO UF₄

| UO ₂ | | UF ₄ | |
|-----------------------|-------|-------------------------|-------------------------|
| Granulometria (Malha) | | ds (g/cm ³) | db (g/cm ³) |
| ... | < 20 | 1,4 | 1,7 |
| > 20 | < 45 | 0,3 | 0,5 |
| > 45 | < 80 | 0,4 | 0,6 |
| > 80 | < 150 | 0,9 | 1,3 |
| > 150 | < 200 | 0,3 | 0,4 |
| > 200 | ... | 0,3 | 0,4 |

Nos primeiros experimentos não houve preocupação com a relação de volumes e F/U.

Repetiu-se a operação, buscando a relação de volumes igual a 20 e F/U igual a 10 obtendo-se uma densidade solta igual a $1,4 \text{ g/cm}^3$ e densidade batida igual a $2,0 \text{ g/cm}^3$ para granulometrias compreendidas entre 45 e 80 malhas e 80 e 150 malhas.

Os demais experimentos, nos quais se estudaram os efeitos das relações volumétricas e F/U, foram efetuados com UO_2 sem estratificação, i.e., mistura de pós variando de 20 a 200 malhas.

III - 6.6 - Temperatura de Secagem

Sabe-se que o UF_4 apresenta higroscopicidade que pode ser potencializada pela presença de HF e UO_2F_2 no produto.

Estudou-se em laboratório a secagem do UF_4 em estufa à 220°C ($\pm 10^\circ\text{C}$), 250°C ($\pm 10^\circ\text{C}$) e 320°C ($\pm 20^\circ\text{C}$).

As amostras foram colocadas em bandejas de 40 cm x 30 cm x 2,5 cm durante 8 horas e os resultados obtidos são apresentados na tabela VIII.

Na unidade piloto as estufas são providas, em seu interior, de recirculadores de ar e a umidade no UF_4 foi reduzida para 0,23%.

TABELA VIII - SECAGEM DE UF₄

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

No laboratório, após a secagem, houve absorção de umidade do próprio ar.

Na unidade piloto as bandejas são mantidas em estufas a 110°C e as amostras são retiradas de forma que não haja tempo significativo de contato com o ar.

Com as amostras sendo retiradas e embaladas em frascos herméticos em menos de 1 minuto, o teor de água determinado no UF₄ foi de 0,2%. Porém, as mesmas amostras quando expostas ao ar durante 24 horas apresentaram umidade até 0,8%.

III - 6.7 - Secagem de UF₄ em Forno de Microonda

Para esta dissertação estudou-se também a secagem do UF₄

em forno de microondas, cujas características são:

Marca : Sanyo
Modelo : 9003 B
Frequência : 2450 Hz

em recipientes, cujas características são:

Material : Vidro (borossilicato)
Geometria : Piramidal de secção
retangular
Dimensão : base menor : 22cm x 9cm
base maior : 25cm x 12cm
altura : 8cm
volume : 1,7L

Pelo fato de a válvula geradora de microondas ficar situada na parte superior de uma das paredes laterais e próxima ao fundo do forno, foram analisadas amostras colocadas no fundo, junto à porta e no meio do forno. As secagens foram feitas utilizando a potência máxima do forno.

Foram preparadas 11 amostras em que se procurou variar o tempo de secagem, a altura da amostra, a umidade inicial e a localização no forno, conforme se pode observar pela tabela IX.

TABELA IX - SECAGEM EM FORNO DE MICROONDAS

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

Foi medida a temperatura da massa de UF₄ durante a secagem:

TABELA X - TEMPERATURA DA AMOSTRA DURANTE A SECAGEM

| Tempo (minuto) | Temperatura da amostra (°C) |
|----------------|-----------------------------|
| 0 | 20 |
| 5 | 90 |
| 10 | 90 |
| 15 | 90 |
| 45 | 110 |
| 75 | 145 |

Observou-se ainda que após duas horas de exposição inicia-se um processo de oxidação do UF_4 . Esta, que pode chegar a 3% do UF_4 , só se observou para tempo de secagem acima de 90 minutos. Para tempos de secagem superiores a 1 hora a umidade final aparece como função da altura da amostra.

III - 7 - Discussão dos Resultados

Antes de se discutir os resultados obtidos pelo processo por via aquosa apresentaremos alguns dados do UF_4 obtido no reator tipo leito móvel em operação no IPEN, para que sejam objeto de comparação.

UF_4 obtido em reator tipo leito móvel

a) - Densidade

Densidade Solta (g/cm^3) - varia entre 1,4 e 1,7

Densidade Batida (g/cm^3) - varia entre 1,8 e 2,2

b) - Água

Como deixa o reator e antes de secar a $110^{\circ}C$ por 24 horas a umidade varia entre 0,42% e 0,76% e após esta secagem varia de 0,2% a 0,6%.

c) - Pureza Espectrográfica

| Elemento | - | Teor (ppm) |
|----------|---|---------------|
| Al | - | < 10 |
| Mn | - | < 5 |
| Fe | - | 20 |
| Cr | - | 18 |
| Ni | - | 100 |
| Mo | - | < 5 |
| Cu | - | 15 |
| B | - | não detectado |
| Cd | - | não detectado |

d) - Teores de UF_4 , UO_2F_2 e UO_2

UF_4 - varia entre 97,12% e 98,70%

UO_2F_2 - varia entre 1,50% e 3,38%

UO_2 - varia entre 0,22% e 0,55%

Os valores apresentados foram transcritos dos documentos GR-14 e GR-15 enviados do MT para o MH.

III - 7.1 - Taxa de Conversão

Conforme foi dito anteriormente foram realizados estudos em escala de bancada e depois em escala piloto.

Na unidade piloto foram produzidos, até agora, cerca de

8 toneladas de UF_4 em 80 operações de conversão, todas partindo-se da temperatura ambiente, sem aquecimento complementar.

A nível de bancada foram produzidos cerca de 50 quilos de UF_4 , em aproximadamente 100 experimentos, incluídos os que envolviam o estudo da variação de temperatura.

Análises típicas que caracterizam cada estudo de obtenção de UF_4 são apresentados na tabela XI.

TABELA XI - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE UF_4 VIA ÚMIDA EM FUNÇÃO DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO

| EXPERIMENTO ANÁLISE | Nº 1 | Nº 2 | Nº 3 | Nº 4 | Nº 5 |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| UF_4 | 98,38 | 95,90 | 93,40 | 98,80 | 98,65 |
| UO_2F_2 | 0,39 | 0,44 | 1,08 | 0,45 | 1,06 |
| UO_2 | 0,22 | 3,49 | 3,67 | 0,73 | 0,23 |
| H_2O | 0,35 | 0,35 | 0,75 | 0,28 | 0,35 |
| H_2O após 24 horas a 110°C | 0,20 | - | - | - | 0,22 |

Estes resultados comprovam a importância dos parâmetros temperatura, relações volumétricas ÁCIDO / UO_2 e F/U e seguiram o planejamento abaixo:

| Nº | - Tipo de Experimento | -Local do Experimento |
|----|---|----------------------------|
| 1 | - 1 etapa a frio $V_1/V_S = 20, F/U = 6$ | - Unidade Bancada e Piloto |
| 2 | - 1 etapa a quente (70°C) $V_1/V_S = 20, F/U = 6$ | - Unidade Bancada |
| 3 | - 2 etapas quente/frio (70°C/30°C) $V_1/V_S = 20, F/U = 6$ | - Unidade Bancada |
| 4 | - 2 etapas frio/quente (30°C/70°C) $V_1/V_S = 20, F/U = 6$ | - Unidade Bancada |
| 5 | - $V_1/V_S = 20$ a 12, $F/U = 10$ | - Unidade Bancada e Piloto |

Faz-se necessário dizer que os experimentos 2 e 3 mostrados na tabela XI não foram otimizados. Filtração muito demorada do tetrafluoreto inviabilizou este tipo de experimento.

Pode-se observar que o UF_4 obtido por via aquosa apresenta qualidade igual ou superior ao UF_4 obtido por leito móvel (via seca).

O teor de água após 24 horas de secagem complementar em estufa a 110°C pode ser reduzido, assim como tem sido feito para o UF_4 leito móvel, para valores compreendidos entre 0,2% e 0,3%.

Observou-se durante a realização da parte experimental deste trabalho que o UF_4 , quando retirado da estufa, absorve

grande quantidade de água, que dependendo da granulometria pode chegar a 1% em massa. Portanto, cuidado especial é requerido no armazenamento do UF_4 sêco.

III - 7.2 - Filtração

O tempo de filtração era determinado com a operação realizada logo em seguida à fabricação do produto.

Algumas maneiras de operar para a conversão de UO_2 a UF_4 por via aquosa estudadas neste trabalho, com os respectivos tempos de reação e de filtração, incluídas as lavagens para retirada do UO_2F_2 e HF, estão na tabela XII.

TABELA XII - TIPO DE OPERAÇÃO E TEMPO DE FILTRAÇÃO

| Tipo de Operação | Tempo de Reação (horas) | Tempo de Filtração (horas) |
|---|-------------------------|----------------------------|
| Frio (30°C) | 6 | 6 |
| Quente (70°C) | 6 | 9 |
| Quente/Frio (70°C/30°C) | 6 (3 + 3) | 9 |
| Frio/Quente (30°C/70°C) | 6 (3 + 3) | 1 |
| Relação de Volume das Fases V_1/V_2 de 20 a 12 e $F/U = 10$ | 6 | 6 |

Como não se pode comparar com o processo via sêca, é ne

cessário definir o que seria uma boa condição de filtração, conforme 1.2.

O vácuo usado na filtração não ultrapassou 10 pol. de Hg em experimento algum, quer a nível de bancada quer de piloto.

A possibilidade de se utilizar um reator em série com o filtro para se tirar melhor proveito do processo em batelada fica inviabilizada se o tempo de filtração exceder o tempo de reação. Os processos totalmente a quente e primeira parte a quente foram por esta razão abandonados.

As limitações são exclusivamente de caráter operacional, em função das instalações disponíveis e da necessidade de atender a demanda de UF_4 no IPEN.

III - 7.3 - Secagem

A secagem do UF_4 obtido por via aquosa foi realizada sem controle de atmosfera, isto é, na presença de ar, o que traz como desvantagem uma leve oxidação do tetrafluoreto, a qual é função do teor de oxigênio, temperatura e tempo de secagem.

O principal produto de oxidação do UF_4 pelo oxigênio do ar é o UO_2F_2 . Este é absorvedor de água, o que provoca um efeito contrário ao desejado quando se realiza a secagem do

UF₄ em temperaturas superiores a 300°C.

Os resultados na tabela XIII demonstram o fato exposto, observando-se taxa maior de oxidação a UO₂F₂ em temperatura mais elevada e a conseqüente maior absorção de água.

TABELA XIII - COMPOSIÇÃO DO UF₄ VIA AQUOSA EM FUNÇÃO DAS CONDIÇÕES DE SECAGEM

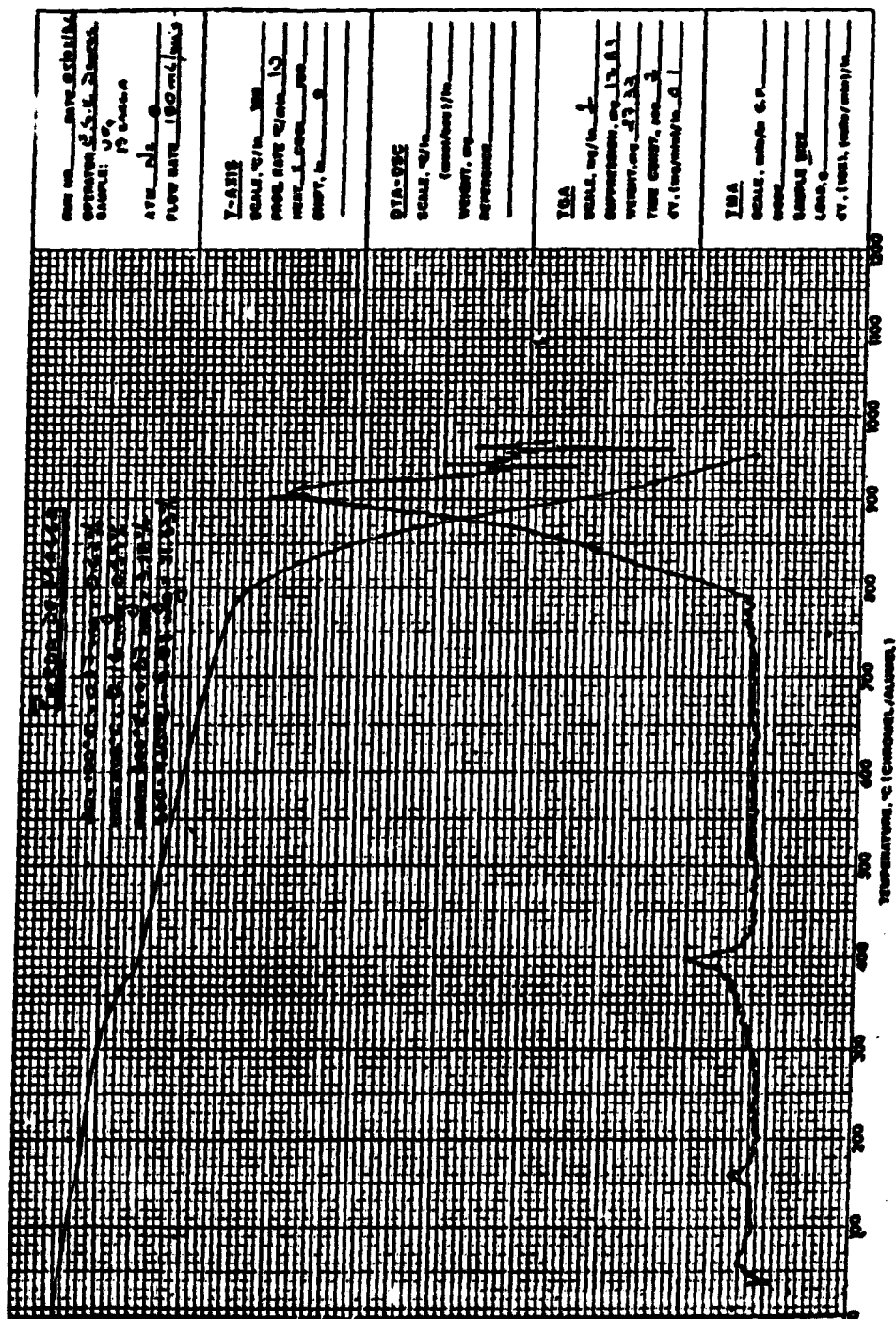
| UF ₄ | % UF ₄ | % UO ₂ | % UO ₂ F ₂ | % H ₂ O |
|---|-------------------|-------------------|----------------------------------|--------------------|
| Carga nº 6 Secagem a 250°C, 8 horas | 98,65 | 0,23 | 1,06 | 0,35 |
| Carga nº 3 Secagem a 250°C, 8 horas | 98,20 | 0,26 | 0,81 | 0,59 |
| Carga nº 3 Secagem a 350°C, 8 horas | 88,77 | 0,22 | 12,03 | 0,95 |
| Carga nº 6 Secagem a 350°C 8 horas | 83,65 | 0,33 | 16,30 | 0,97 |

O intervalo de tempo entre a retirada da amostra da estufa e o processamento analítico foi o mesmo para as quatro amostras.

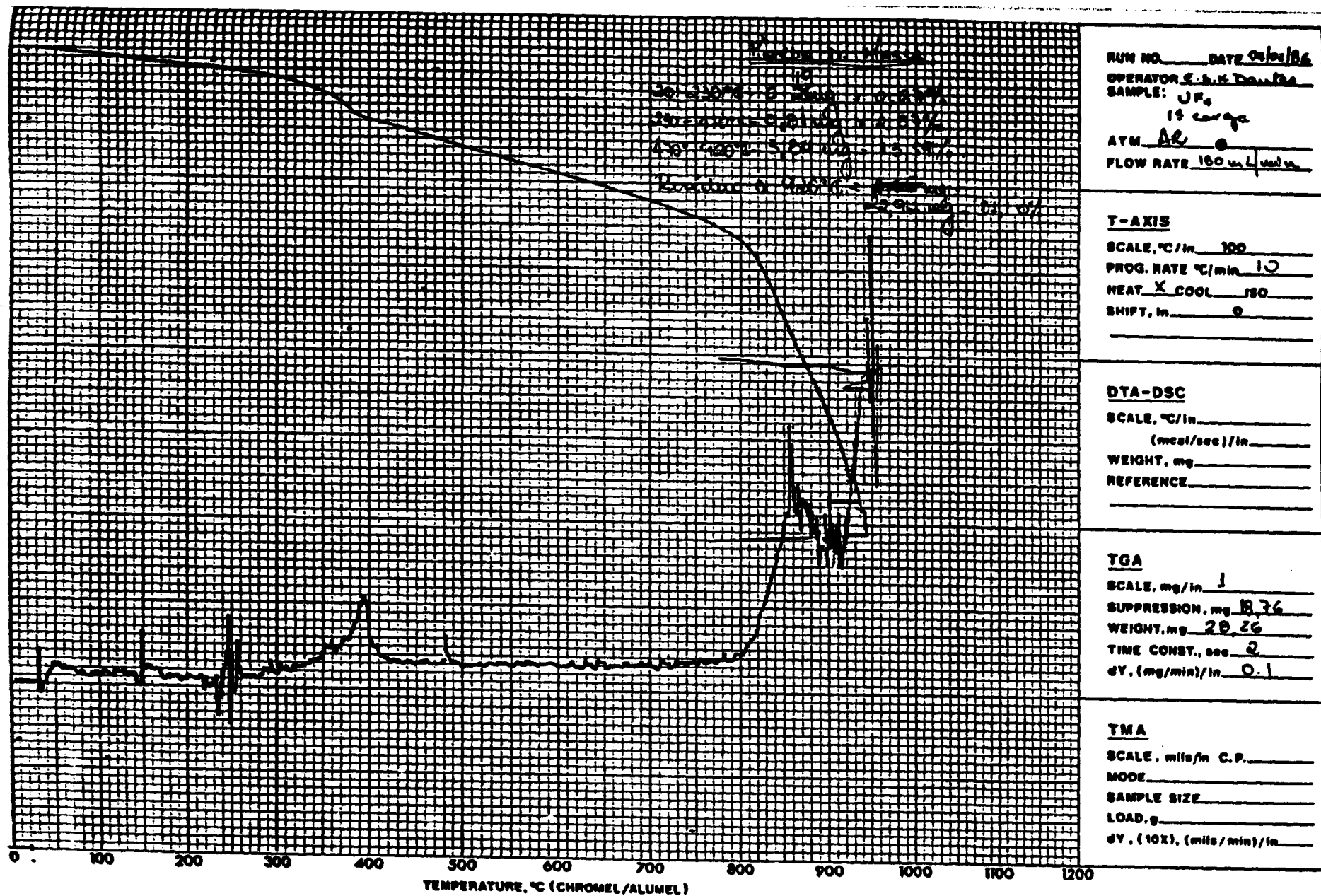
A possibilidade de secagem do UF₄ em atmosfera controlada e em temperaturas da ordem de 400°C, com a obtenção de um

produto anidro, pode ser evidenciada nos termogramas apresentados a seguir:

A ligeira inflexão na curva termogravimétrica que ocorre ao redor dos 400°C mostra o final da eliminação de H₂O e o início da oxidação do produto.



TERMOGRAMA 1 - SECAGEM DE UF₄ EM ATMOSFERA DE NITROGENIO



RUN NO. _____ DATE 05/05/86
 OPERATOR E. S. K. Dantas
 SAMPLE: UF₄
19 carga
 ATM. Ar
 FLOW RATE 160 mL/min

T-AXIS
 SCALE, °C/in. 100
 PROG. RATE °C/min 10
 HEAT COOL 150
 SHIFT, in. 0

DTA-DSC
 SCALE, °C/in. _____
 (mcal/sec)/in. _____
 WEIGHT, mg. _____
 REFERENCE _____

TGA
 SCALE, mg/in. 1
 SUPPRESSION, mg. 18.76
 WEIGHT, mg. 20.26
 TIME CONST., sec. 2
 dV, (mg/min)/in. 0.1

TMA
 SCALE, mils/in. C.P. _____
 MODE _____
 SAMPLE SIZE _____
 LOAD, g. _____
 dV, (10X), (mils/min)/in. _____

TEMOGRAMA 2 - SECAGEM DE UF₄ EM ATMOSFERA DE ARGÔNIO

III - 7.4 - Densidade

As diversas alternativas de obtenção de UF₄ por via aquosa a partir do dióxido de urânio estudadas neste trabalho e as respectivas densidades do produto final são mostradas na tabela XIV.

TABELA XIV - VARIAÇÃO DA DENSIDADE EM FUNÇÃO DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO

| Processo | Densidade Solta (g/cm ³) | Densidade Batida (g/cm ³) |
|--|---|--|
| Frio (30°C) | 0,45 | 0,65 |
| Quente (70°C) | 1,15 | 1,55 |
| Quente/Frio (70°C/30°C) | 0,90 | 1,20 |
| Frio/Quente (30°C/70°C) | 1,05 | 1,20 |
| Relação Volume de Fases $V_1/V_s = 20$ F/U = 10 Cargas até 1 kg | 1,40 | 2,00 |
| Relação Volume de Fases $V_1/V_s = 21$ a 12 F/U=10 Cargas de 10 a 100 kg | 1,71 | 2,83 |

Apesar de as maneiras de se operar a quente, quente/frio e frio/quente apresentarem produtos finais com densidades aceitáveis na prática, é o processo com controle da relação de volume de fases o que apresenta resultados compatíveis com o processo via seca (III - 7 - a).

No caso do UF_4 obtido por via aquosa a escoabilidade do produto está relacionada com a densidade do sal.

Os processos que necessitam um bom escoamento do sal para alimentação de silos ou reatores requerem um produto com densidade batida maior que $1g/cm^3$.

A tendência à compactação nos pós de UF_4 com densidade menor que $1g/cm^3$ pode ser explicada por uma morfologia predominante acicular. No caso de pós com densidade maior que $1g/cm^3$ existe uma predominância de aglomerados.

As fotografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura explicam bem o exposto.



DENSIDADE SOLTA : 0,5g/cm³

DENSIDADE BATIDA : 0,7g/cm³

AUMENTO : 1110X



DENSIDADE SOLTA : 0,5g/cm³

DENSIDADE BATIDA : 0,7g/cm³

AUMENTO : 2220X



DENSIDADE SOLTA : 0,6g/cm³

DENSIDADE BATIDA : 0,9g/cm³

AUMENTO : 1140X

DENSIDADE SOLTA : 0,6g/cm³

DENSIDADE BATIDA : 0,9g/cm³

AUMENTO : 2280X





DENSIDADE SOLTA : 1,0g/cm³

DENSIDADE BATIDA : 1,4g/cm³

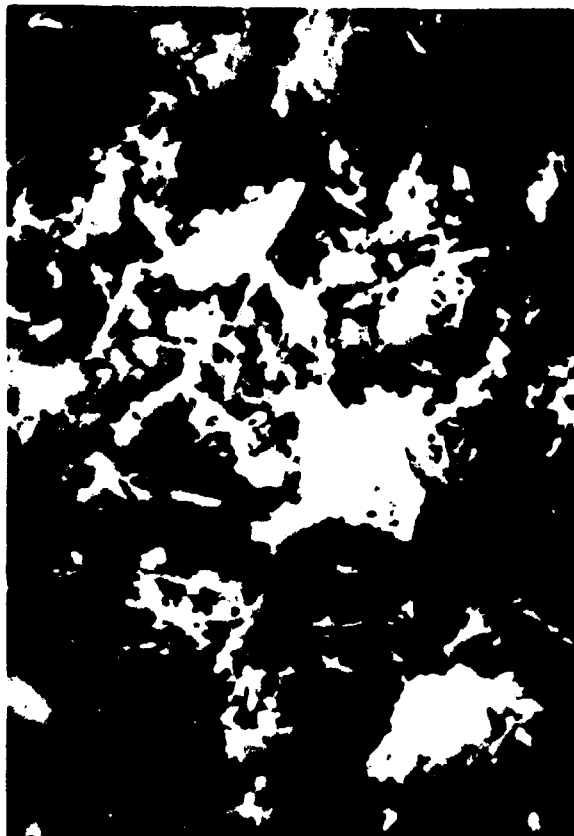
AUMENTO : 1000X

DENSIDADE SOLTA : 1,0g/cm³

DENSIDADE BATIDA : 1,4g/cm³

AUMENTO : 2100X

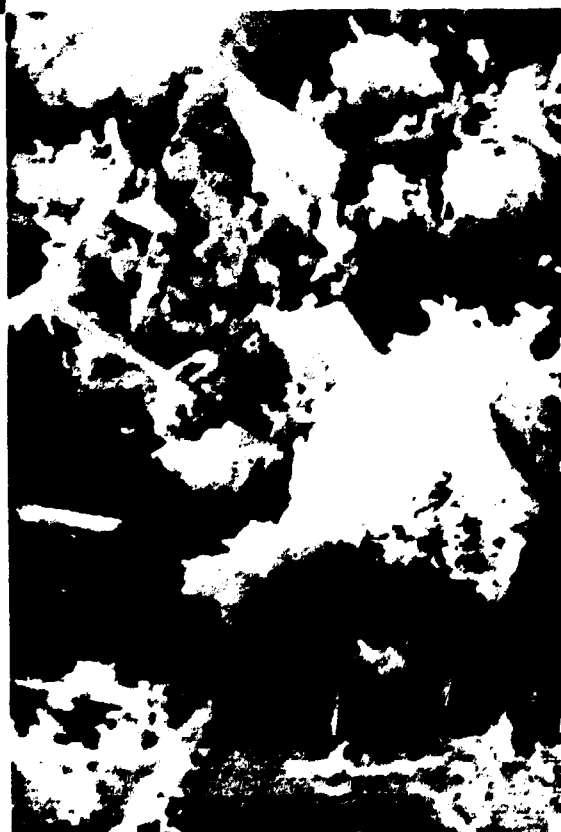




DENSIDADE SOLTA : 1,4g/cm³

DENSIDADE BATIDA : 2,0g/cm³

AUMENTO : 1140 X



DENSIDADE SOLTA : 1,4g/cm³

DENSIDADE BATIDA : 2,0g/cm³

AUMENTO : 2250 X

III - 7.5 - Pureza Química

A pureza química do UF_4 obtido por via aquosa apresenta da na tabela XV se compara muito bem com o tetrafluoreto obtido por via sêca, sendo, para vários elementos, ainda mais puro.

TABELA XV - PUREZA QUÍMICA DO UF_4 EM RELAÇÃO AO UO_2

| Elemento Teor (ppm) | UO_2 | Processo Via Aquosa bancada | Processo Via Aquosa piloto | Processo Via Sêca |
|---------------------------|--------|-----------------------------------|----------------------------------|----------------------|
| Fe | < 14 | ~ 60 | < 10 | 20 |
| Cr | < 5 | < 10 | ~ 10 | 18 |
| Ni | < 4 | < 10 | < 10 | 100 |
| Mo | < 2 | < 5 | < 5 | < 5 |
| Al | < 14 | < 10 | < 10 | < 10 |
| Mn | < 2 | < 5 | < 5 | < 5 |
| Cu | ~ 1,4 | < 5 | < 5 | 15 |

A diferença no teor de ferro justifica-se pelo fato de ser o filtro usado no laboratório construído em aço inoxidável e o da unidade piloto ser revestido com borracha.

Observa-se pela tabela XVI a composição química dos constituintes maiores do UF_4 obtido por vias sêcas e aquosa. Conclui-se que a qualidade do UF_4 obtido por via aquosa, como aqui descrito, é tão boa ou superior à do mesmo produto obti-

do pelo reator de leito móvel (via sêca).

TABELA XVI - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO UF₄ OBTIDO POR VÁRIOS
PROCESSOS

| PROCESSO | ANÁLISE | | | |
|----------------------|-----------------|-----------------|--------------------------------|------------------|
| | UF ₄ | UO ₂ | UO ₂ F ₂ | H ₂ O |
| Via Úmida Bancada | 98,65 | 0,23 | 1,06 | 0,20 |
| Via Úmida Piloto | 98,38 | 0,22 | 0,39 | 0,22 |
| Via Sêca | 97,1-98,7 | 0,22-0,55 | 1,50-3,38 | 0,2 - 0,6 |

CONCLUSÕES

Mostrou-se neste trabalho que é perfeitamente viável a preparação de UF_4 , por via aquosa, com os requisitos necessários para atender a fabricação de urânio metálico e/ou hexafluoreto de urânio.

É evidente que o processo possui vantagens em relação aos outros e pode-se destacar:

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

O teor de água, que pode ser reduzido em estufas com atmosfera controlada, não representa uma restrição para fabricação de UF_6 ou do urânio metálico.

O trabalho cria perspectivas para a aplicação de forno de

microondas na secagem do UF₄.

Para o processo via aquosa várias possibilidades de obtenção do UF₄ foram levantadas neste trabalho, ressaltando-se que o processo frio/quente não deve ser descartado e deverá ser melhor explorado.

O presente trabalho permitiu a aquisição de dados suficientes para projetar, instalar e operar uma unidade em escala piloto, para preparação de UF₄ por via aquosa, a partir de UO₂ em processo descontínuo.

As melhores condições para obtenção de UF₄ por via aquosa recomendadas neste trabalho são:

Relação F/U = 10

$V_1/V_s = 20$ para cargas até 1 kg

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

Tempo de reação = 6 horas

Temperatura de operação = 30 - 40°C

O trabalho de Lenahan (30) serve para exemplificar a importância do processo por via aquosa.

"As vantagens do processo via aquosa sobre o processo via sêca são inúmeras... nós acreditamos que a Eldorado Nuclear Ltda. não possui o processo do futuro - possui o processo de hoje!"

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALFREDSON, P.G. Australian experience in the production of yellow cake and uranium fluorides. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Production of yellow cake and uranium fluorides: proceedings of an Advisory Group meeting... held in Paris, June 5-8, 1979. Vienna, 1980. p.149-78.
2. ALLEN, R.J.; PETROW, H.G.; MAGNO, P.J. Precipitation of uranium tetrafluoride from aqueous solution by catalytic reduction. Ind. Eng. Chem., 50(12): 1748-9, 1958.
3. ALLEN, R.J.; PETROW, H.G.; WHITMAN, A. Preparation of dense, metal grade uranium tetrafluoride from uraniferous ores, In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the 2nd international conference... held in Geneva, Sept. 1-13, 1958, v.4: Production of nuclear materials and isotopes. Geneva, 1958. p. 121-4.
4. ASHBROOK, A.W. The refining and conversion of uranium yellow cake to uranium dioxide and uranium hexafluoride fuels in Canada: current processes. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Advances in uranium refining and conversion: Technical committee meeting... held in Vienna, Apr. 7-11, 1986. (Preprint).
5. ASHBROOK, A.W. & SMART, B.C. A review and update of refining practice in Canada. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Production of yellow cake and uranium fluorides: proceedings of an Advisory Group meeting... held in Paris, June 5-8, 1979. Vienna, 1980. p. 261-87.
6. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Apparent density of metal powders. 1948. (ASTM B212-48).

7. BOLTON, H.C. Z. Chem., 2(2): 353, 1866 apud KATZ, J.J. & RABINOWITCH, E. The chemistry of uranium, Part 1: The element, its binary and related compounds. New York, McGraw-Hill, 1951. p. 355.
8. BOLTON, H.C. Bull. Soc. Chim. Paris, 6(2):450, 1866 apud KATZ, J.J. & RABINOWITCH, E. The chemistry of uranium. Part 1. The element, its binary and related compounds. New York, McGraw-Hill, 1951. p.355.
9. BRANDÃO Fº, D. Obtenção de hexafluoreto de urânio por oxidação catalítica de tetrafluoreto de urânio. São Paulo, 1983. (Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
10. BROWN, G.G. Operaciones básicas de la ingeniería química. Barcelona, Marin, 1955.
11. COLLÉE, R. Materiaux de centrales nucleaires. Liège, Technique et Documentation, 1972.
12. COULSON, J.M. & RICHARDSON, J.M. Tecnologia química. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 1968.
13. CUSSIÓL, A.F. Tecnologia para a preparação de tetrafluoreto de urânio. Fluoretação de UO_2 obtido a partir de diuranato de amônio. São Paulo, 1974. (Dissertação de mestrado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo).
14. DADAPE, V.V. & KRISHNA PRASAD, N.S. Studies on the preparation of pure uranium tetrafluoride from crude sodium diuranate. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the 2nd international conference... held in Geneva, Sept. 1-13, 1958, v.4: Production of nuclear materials and isotopes. Geneva, 1958. p. 125-32.
15. ESTEBAN DUQUE, A.; GISPERT BENACH, M.; HERNANDEZ ARROYO, F.; MONTES PONCE DE LEON, M.; ROJAS DE DIEGO, J.L. Producción de UF_4 por reducción eletrolítica. II. Planta piloto. Energ. Nucl. (Madrid), 17(82):113-21, 1973.

16. FEDERGRÜN, L. & ABRÃO, A. Determinação dos conteúdos de UO_2F_2 , de UO_2 e de UF_4 em tetrafluoreto de urânio. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, maio 1974. (IEA-Pub-341).
17. FEDERGRÜN, L. & ABRÃO, A. Determinação da relação O/U em pastilhas de óxidos cerâmicos UO_{2+x} e $UO_{2+x}.ThO_2$. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, Out. 1972. (IEA-Pub-276).
18. FOUST, A.S.; WENZEL, L.A.; CLUMP, C.W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L.B. Princípios das operações unitárias. 2.ed. Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1982.
19. FRANÇA JR., J.M. Unidade piloto de tetrafluoreto de urânio pelo processo de "leito móvel" em operação no IEA. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1975. (IEA-Pub-381).
20. GALKIN, N.P.; SUDARIKOV, B.N.; VERYATIN, U.D.; SHISHVOV, Yu.D.; MAIOROV, A.A. Technology of uranium. Jerusalem, Israel Program for Scientific Translations, 1966. cap.11.
21. GAUTIER, R. Perspectives nouvelles dans le traitement des minerais d'uranium et l'obtention de concentrés directement utilisables. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. The recovery of uranium: proceedings of a symposium... held in São Paulo, Aug. 17-21, 1970. Vienna, 1971. p.17-32.
22. GISPERT BENACH, M.; HERNÁNDEZ ARROYO, F.; MONTES PONCE DE LEÓN, M.; ROJAS DE DIEGO, J.L. Obtención de UF_4 por reducción eletrolítica. I. Estudios a escala de laboratorio. Energ. Nucl (Madrid), 16(80): 623-36, 1972.
23. GMELIN, L. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. 8.ed. Berlin, Springer-Verlag, 1980. C - 8.
24. HARRINGTON, C.D. & RUEHLE, E. Uranium production technology. New Jersey, Van Nostrand, 1969.

25. HIGGINS, I.R.; NEILL, W.J.; McNEESE, L.E. The Excer process: an aqueous method for production of pure uranium tetrafluoride from crude uranium sources. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the 2nd international conference... held in Geneva, Sept. 1-13, 1958, v.4: Production of nuclear materials and isotopes. Geneva, 1958. p.113-7.
26. INSTITUTO BRASILEIRO DE PETRÓLEO. COMISSÃO PARA MOVIMENTAÇÃO DE PRODUTOS ESPECIAIS. COMITE DE ÁCIDO FLUORIDRICO. Manual de ácido fluorídrico. Rio de Janeiro, 1978.
27. INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES ET TECHNIQUES NUCLÉAIRES. Génie atomique. Tome 5: Élaboration des matériaux nucléaires de base Élaboration et utilisations des éléments artificiels. Paris, Universitaires de France, 1965.
28. JONKE, A.A.; LEVITZ, N.M.; LITTY, A.; LAWROSKI, S. Fluidization techniques in producing refined uranium from ore concentrates. Ind. Eng. Chem., 50:1739-43, 1958.
29. KATZ, J.J. & RABINOWITCH, E. The chemistry of uranium. Part 1. The elements, its binary and related compounds. New York, McGraw-Hill, 1951.
30. LENAHAN, K.J. Eldorado wet way process. In: URANIUM'82: 12th annual hydrometallurgical meeting, held in Toronto, Aug. 29-Sept. 1, 1982. (Preprint).
31. MELLOR, J.W. A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry. London, Longmans, 1932. v.12.
32. MELVANIN, F.W. Canadian development work with moving-bed reactors for reduction of uranium trioxide and hydrofluorination to uranium tetrafluoride for subsequent production of metal. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the 2nd international conference... held in Geneva, Sept. 1-13, 1958, v.4: Production of nuclear materials and isotopes. Geneva, 1958. p.133-8.

33. OPIE, J.V. The preparation of pure uranium tetrafluoride by a wet process. St.Louis. MO, Mallinckrodt Chemical Works, Apr. 1, 1946. (MCW - 25).
34. PASCAL, P., ed. Nouveau traité de chimie minérale. Tome XV: Uranium et transuraniens. Premier fascicule: Uranium. Paris, Masson, 1960.
35. PASCAL, P., ed. Nouveau traité de chimie minérale. Tome XV: Uranium et transuraniens. Deuxième fascicule: Combinaisons de l'uranium. Paris, Masson, 1961.
36. PASCAL, P., ed. Nouveau traité de chimie minérale. Tome XV: Uranium et transuraniens. Quatrième fascicule: Uranium (compléments). Paris, Masson, 1967.
37. PERRY, R.H. & CHILTON, C.H. Manual de engenharia química. 5. ed. Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1980.
38. REINO, L.C.P. & LORDELLO, A.R. Determinação espectrográfica direta de microconstituintes em tetrafluoreto de urânio. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, nov. 1982. (IPEN - Pub - 53)
39. RUSSEL, E.R. & HYDER, M.L. A novel preparation of anhydrous UF_4 . Inorg. Nucl. Chem. Lett., 13:175-8, 1977.
40. SCOTT, C.D.; ADAMS, J.B.; BRESEE, J.C. Fluorox process: production of UF_6 in a fluidized bed reactor. Oak Ridge, TN, Oak Ridge National Lab., 1960. (ORNL - 2797).
41. SIMECEK, S. & TRASK, W.T. The integrated fluid-bed system. Weldon Spring, MO., Mallinckrodt chemical Works, June 10, 1963. (MCW - 1478).
42. SUTTON, A.H.; BISHOP, J.C.; COHEN, M.H.; STAHPAN, K.J. Reduction and hydrofluorination of uranium concentrates by fluid bed techniques. Chem. Eng. Prog., Symp. Ser., 62(65): 20-30, 1966.

43. TAKADA, S.; AMANUMA, T.; FUKUDA, G. Uranium processing pilot mill at the Ningyo-Toge mine. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. The recovery of uranium: proceedings of a symposium... held in São Paulo, Aug. 17-21, 1970. Vienna, 1971. p. 97-110.
44. TAKENAKA, S. & KAWATE, H. Some recent improvements in a uranium processing pilot-plant at the Ningyo-Toge mine. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Uranium ore processing: proceedings of an Advisory Group meeting... held in Washington, D.C., Nov. 24-26, 1975. Vienna, 1976. p. 55-67.
45. UNITED KINGDOM ATOMIC ENERGY AUTHORITY. PRODUCTION GROUP. Analytical method for the determination of water in uranium tetrafluoride and uranium dioxide (Karl Fischer method). Springfields, Lancashire, 1962. (PG - Report - 247).
46. VOGEL, G.J.; SANDUS, O.; STEUNENBERG, R.K.; MECHAM, W.J. Fluidized-bed techniques in producing uranium hexafluoride from ore concentrates. Ind. Eng. Chem., 50(12):1744-7, 1958.