

**TECNOLOGIA PARA A PREPARAÇÃO DE TETRAFLUORETO
DE URÂNIO POR FLUORIDRETAÇÃO DE UO_2
OBTIDO DE DIURANATO DE AMÔNIO**

ADELINO CUSSIÓL FILHO e ALCÍDIO ABRÃO

PUBLICAÇÃO IEA N.º 379
Janeiro — 1975

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal 11049 (Pinheiros)
CIDADE UNIVERSITÁRIA "ARMANDO DE SALLES OLIVEIRA"
SÃO PAULO — BRASIL

**TECNOLOGIA PARA A PREPARAÇÃO DE TETRAFLUORETO
DE URÂNIO POR FLUORIDRETAÇÃO DE UO_2
OBTIDO DE DIURANATO DE AMÔNIO**

Adelino Cussiól Filho e Alcídio Abrão

**Coordenadoria de Engenharia Química
Instituto de Energia Atômica
São Paulo - Brasil**

**Publicação IEA Nº 379
Janeiro - 1975**

Instituto de Energia Atômica

Conselho Superior

Eng^o Roberto N. Jafet - Presidente
Prof.Dr.Emilio Mattar - Vice-Presidente
Prof.Dr.José Augusto Martins
Prof.Dr.Milton Campos
Eng^o Helcio Modesto da Costa

Superintendente

Rômulo Ribeiro Pieroni

TECNOLOGIA PARA A PREPARAÇÃO DE TETRAFLUORETO DE URÂNIO POR FLUORIDRETAÇÃO DE UO_2 OBTIDO DE DIURANATO DE AMÔNIO

Adelino Cussiól Filho e Alcídio Abrão

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_3 e redução deste com hidrogênio gerado pelo craqueamento de NH_3 gasoso.

Visou-se, neste estudo, a 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 UO_2 de partida (área 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 UO_2 e o efeito dos parâmetros experimentais sobre as propriedades do UF_4 obtido, com o rendimento da reação de fluoridretação.

1 - Introdução

Em continuidade aos programas de trabalho da Coordenadoria de Engenharia Química (CEQ) do Instituto de Energia Atômica (IEA), correspondente à produção de compostos de urânio com pureza nuclear, iniciou-se, em princípio de 1971, o projeto de uma instalação piloto para preparação de tetrafluoreto de urânio, utilizando-se um sistema de reatores de leito móvel, em regime contínuo.

Estabeleceu-se como fase preparatória, a instalação de uma unidade em escala de laboratório, utilizando-se um sistema em batelada, a fim de adquirir experiência na tecnologia de preparação de UF_4 e para estudar as características da matéria prima a ser utilizada; as condições ideais de operação; os materiais de construção, além de adquirir experiência relativa ao manuseio do fluoridreto. Essa etapa de estudos em laboratório tinha também como objetivo a instalação e operação de uma unidade com capacidade de processar cerca de 20 kg de diuranato de amônio (DUA) por batelada, para treinamento e produção de uma certa quantidade de UO_2 e de UF_4 com qualidade satisfatória, para dar início às operações da referida unidade piloto, em regime contínuo.

A preparação de UF_4 a partir de DUA consta de duas etapas principais: obtenção de UO_2 e sua transformação a UF_4 . Na primeira etapa, já descrita³⁸, optou-se pelo uso de NH_3 craqueado como gerador de hidrogênio, usado como agente redutor.

II - Generalidades Sobre o Processamento de Urânio e Obtenção de UF₄

II.1 - Introdução

O UF₄ 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 UF₄ é prescrito por considerações tecnológica e econômica. O uso direto de óxidos de urânio para a obtenção de UF₆, utilizado no enriquecimento isotópico do urânio, acarreta um grande gasto de fluor elementar, o qual é evitado se UF₄ for usado como intermediário. É, também, consideravelmente mais fácil obter urânio metálico do UF₄ do que dos óxidos, isto devido à maior reatividade de uma mistura de UF₄ 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 UF₄ deve apresentar certas especificações com respeito a sua pureza, ao teor de óxidos de urânio e de fluoreto de urânio, e também sua densidade aparente e composição granulométrica. A maior exigência técnica é observada para o tetrafluoreto destinado à 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 escória. Como durante a fundição é desenvolvida uma grande quantidade de calor, o tetrafluoreto não deve apresentar componentes voláteis, tais como água e amônia. Durante a fundição, o metal é ligeiramente contaminado 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 fundição consiste do pó de tetrafluoreto e aparas de cálcio ou magnésio; quanto 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 UF₄ é utilizado na preparação de UF₆, os padrões podem ser menos rigorosos. O teor de UO₂F₂ e de óxidos no produto é completamente determinado por consideração do preço de fluor. A produção de UF₆, 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 UF₄ é muito mais alto do que para o tetrafluoreto metalúrgico. A fluoração de UF₄ é uma reação heterogênea cuja eficiência depende grandemente das condições de contato das fases. Uma alta porosidade do sólido e uma grande área 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 UF₆, devido as suas propriedades físicas^{22,20,42,18}.

II.2 - Etapas do Processamento

A linha de processamento de urânio, desde o concentrado bruto até o UF₄, e sua utilização na obtenção de urânio metálico e de UF₆, compreende as seguintes etapas (Figura 1):

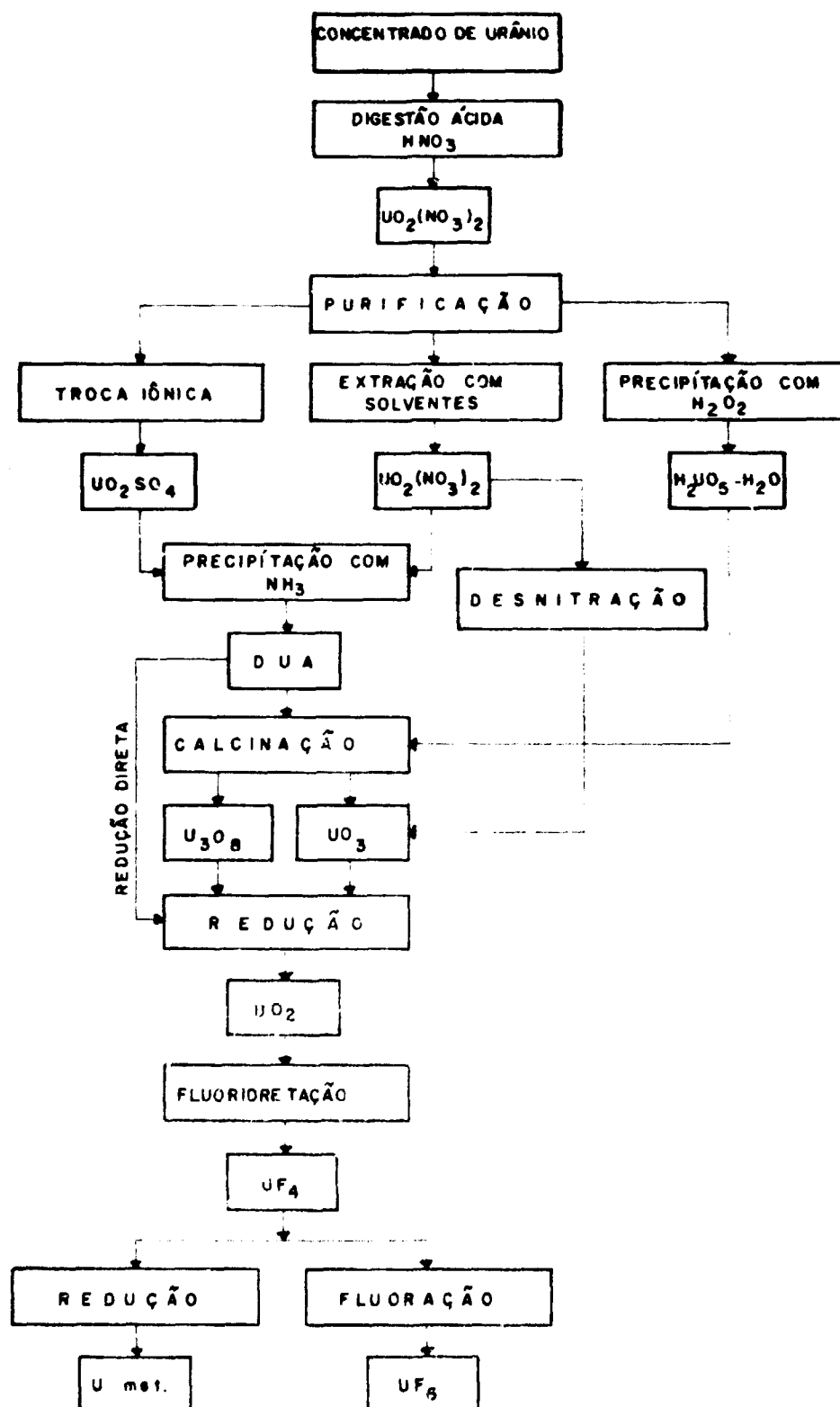


Figura 1

Linha geral de processamento do urânio, do concentrado bruto ao tetrafluoreto de urânio.

- 1º) Purificação do urânio - é realizada em duas etapas principais: dissolução ácida do concentrado de urânio, obtendo-se uma solução de uranilo, geralmente o nitrato de uranilo, e a sua purificação, a qual pode ser efetuada por extração com solventes, por troca iônica ou pela precipitação do ácido peroxiurânico. O nitrato de uranilo com pureza nuclear pode ser utilizado diretamente na preparação de óxidos de urânio ou é convertido em um composto intermediário, principalmente o diuranato de amônio (DUA) e o tricarbonato de amônio e uranilo, sem afetar, na medida do possível, o grau de pureza alcançado^{22,11,13,19,32,1,3,29,14,6,2,21,37,30,4}.
- 2º) Preparação de UO_3 ou U_3O_8 - esses óxidos são obtidos por desnitração do nitrato de uranilo purificado ou por decomposição térmica de diuranato de amônio, ácido peroxiurânico ou tricarbonato de amônio e uranilo, em presença de ar^{22,33,34,8,9,24,25}.
- 3º) Preparação de UO_2 - efetuada por redução de UO_3 ou U_3O_8 com hidrogênio, amônia craqueada ou uma mistura sintética de hidrogênio e nitrogênio, ou por auto-redução ou redução direta do diuranato de amônio ou do tricarbonato de amônio e uranilo^{22,20,8}.
- 4º) Preparação de UF_4 - pela reação de UO_2 com o fluoridreto (HF) ou outros agentes fluorados.
- 5º) Preparação de urânio metálico e de UF_6 .
- O urânio metálico é obtido pela redução do UF_4 com cálcio ou magnésio²².
 - O UF_6 pode ser obtido pela reação de UF_4 com fluor elementar ou halogenetos de fluor; e pela reação de urânio metálico (ou outros compostos de urânio) com fluor elementar²².

II.3. Preparação de Tetrafluoreto de Urânio

Na preparação de UF_4 existem duas linhas principais: uma aquosa, baseada na precipitação de UF_4 , o qual é praticamente insolúvel em água, a partir de soluções de compostos de U-IV,

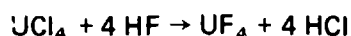
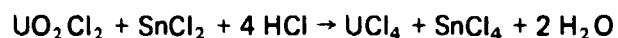


e outra envolvendo reação de vários compostos de urânio, particularmente o UO_2 , com agentes fluorados gasosos, a elevadas temperaturas, por exemplo:



II.3.1. Preparação de UF_4 por via aquosa

O processo consiste essencialmente em reduzir soluções de fluoreto, cloreto ou sulfato de uranilo para o estado tetravalente e precipitar o UF_4 pela adição de ácido fluorídrico. Vários compostos de urânio têm sido empregados como material de partida, bem como uma variedade de agentes redutores. Um dos processos utilizados consta das seguintes reações²⁸:

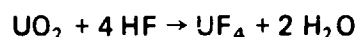
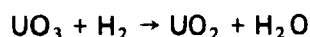


O UF_4 quando preparado de soluções aquosas freqüentemente contém grandes quantidades de oxicompostos

II.3.2. Preparação de UF_4 usando agentes fluorados gasosos

II.3.2.1. Preparação de UF_4 por fluoridretação de UO_2

Neste caso, primeiramente o UO_3 é reduzido com hidrogênio e o UO_2 resultante é tratado com HF anidro à pressão atmosférica,



Na utilização de U_3O_8 como material de partida, após redução por H_2 nas condições normalmente empregadas para o UO_3 (650-680°C e pressão atmosférica), obtém-se um produto de composição $\text{UO}_2 \cdot 1,4$ ou $\text{UO}_3 \cdot 6\text{UO}_2$, o qual quando tratado com HF produz uma mistura de UF_4 e UO_2F_2 ²⁶:



II.3.2.2. Preparação de UF_4 por reação de UO_3 com NH_3 e HF gasoso

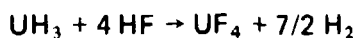
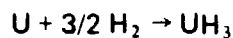
Esse processo consta apenas de uma etapa e consiste na passagem de NH_3 e HF pelo UO_3 a 500-750°C. A reação é muito rápida e produz UF_4 de alta pureza, sendo que, do ponto de vista da conversão, o procedimento $\text{NH}_3 \cdot \text{HF}$ é superior ao $\text{H}_2 \cdot \text{HF}$ ²⁸.

II.3.2.3. Preparação de UF_4 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. Foram estudados²⁸ reações de UO_2 , UO_3 e U_3O_8 com Freon 11 (CCl_3F), 12 (CCl_2F_2), 21 (CHCl_2F), 113 ($\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$), 114 ($\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$) e refrigerante C-716 (C_7F_{16}) e verificaram que a preparação com mais sucesso foi aquela que usou UO_3 com Freon 114 a 700°C. Outro UF_4 de boa qualidade foi preparado pela reação de Freon 12 com UO_2 , mas o produto era menos denso que o obtido de Freon 114 e freqüentemente aderiu aos botes de reação (grafite).

II.3.2.4. Preparação de UF_4 a partir de urânio metálico ou de 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°C, e depois a UF₄ a 200°C. O UH₃ decompõe-se a 500°C, e isso é aproveitado para se ter uma boa conversão a UF₄, tratando-o com HF a essa temperatura²⁸.

II.3.2.5. Preparação de UF₄ pela reação de UO₂ com bifluoreto de amônio

O processo utilizado pelos belgas é desenvolvido da seguinte maneira²²:

a) Redução do UO₃ com H₂ a 600°C,

b) Reação de UO₂ com NH₄HF a 150°C,



c) Decomposição do NH₄UF₅ a vácuo e 500°C,



Para recuperar parte do reagente utilizado (NH₄HF), faz-se a reação do NH₄F liberado na última reação com HF.

II.4. Propriedades do UF₄

O UF₄ é um sólido cristalino verde, podendo ser considerado quimicamente uma substância estável. Em suas propriedades físicas assemelha-se a outros fluoretos tetravalentes, principalmente ZrF₄, HfF₄ e ThF₄; as diferenças químicas surgem principalmente pelo fato de o urânio poder existir num número de estado de valências diferentes, enquanto que os três outros elementos são exclusivamente tetravalentes em seus fluoretos²⁸.

Na Tabela I estão resumidas algumas características mais importantes do UF₄.

Tabela I
Algumas características importantes do UF₄

Estrutura cristalina	monoclinico simétrico com 12 moléculas por unidade de célula (a)
Parâmetros de retículo	a ₁ = 12,79 ± 0,06 Å a ₂ = 10,72 ± 0,05 Å (a) a ₃ = 8,39 ± 0,05 Å (a) ∠ ₂ = 126° 10' ± 40'
Massa específica (g/cm ³)	6,70 ± 0,10 (b)
Ponto de fusão (°C)	960 ± 5°C (a)
Condutividade térmica (cal/cm seg)	0,0047 ± 4,3% a 60°C (a)
Calor específico (cal/mol °C)	28,10 a 298,15°K (a)
Calor de formação (kcal/mol)	-443 a 298,15°K (b)
Energia livre de formação (kcal/mol)	-421 a 298,15°K (b)
Entropia (cal/mol °C)	36,1 a 298,15°K (b)
Fonte: (a) Referência 28 (b) Referência 20	

II.5 Cinética da Reação de Fluoridretação de UO_2

A velocidade pela qual uma dada amostra de UO_2 reage com HF é grandemente influenciada pelas suas propriedades de estado sólido (área específica, 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 a temperaturas acima de 350°C , inicia-se um processo de sinterização da camada de UF_4 , o que pode trazer sérias limitações de conversão, conforme o nível de temperatura.

O efeito da sinterização é muito 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.

O UO_2 obtido pela calcinação de DUA e redução do UO_3 produzido consiste de grandes agregados de partículas pequenas com uma área específica 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_2 não reagidos^{22,33}.

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. Retardando a reação durante a sua 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 sinterização³¹.

Foram estudados métodos para aumentar a reatividade de UO_2 não reativo ou pouco reativo. 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, sucessivas reações de oxidação de UO_2 a U_3O_8 , seguido de redução a baixas temperaturas, produzem UO_2 muito reativo. A reatividade do produto depende do tempo e da temperatura da reação de oxidação⁷.

A presença de certas impurezas tais como SO_4^{2-} e NH_4^+ apresentam um pequeno aumento na reatividade do UO_2 na fluoridretação^{35,23}; e outras impurezas, tais como Na^+ e K^+ , produzem um efeito inibidor podendo afetar seriamente a complementação da reação¹⁰.

A presença de outros óxidos, tais como UO_3 e U_3O_8 , dão origem a reações colaterais, produzindo o fluoreto de uranilo²².

A Tabela II apresenta as características termodinâmicas de algumas reações de interesse na preparação de UF_4 pela fluoridretação de UO_2 .

II.6. Qualidade do Produto da 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 do tipo ou qualidade do UO_2 ; variações físicas que podem aumentar a corrosão ou erosão e dificuldades mecânicas resultando na exposição do interior do reator ao ar.

Tabela II
Características termodinâmicas de reações de importância na produção de UF₄²²

REAÇÃO	ΔH° Kcal/at.g U		ΔF° Kcal/at.g U	
	25°C	600°C	25°C	600°C
$UO_2(s) + 4 HF(g) \rightarrow UF_4(s) + 2 H_2O(g)$	- 43,2	- 41,3	- 31,2	- 7,0
$UO_3(s) + 2 HF(g) \rightarrow UO_2F_2(s) + H_2O(g)$	- 29,8	- 29,6	- 21,1	- 4,7
$1/3 U_3O_8(s) + 8/3 HF(g) \rightarrow 2/3 UO_2F_2(s) + 1/3 UF_4(s) + 4/3 H_2O(g)$	- 30,4	- 29,1	- 20,8	- 2,3
$UF_4(s) + 1/2 O_2(g) \rightarrow 1/2 UO_2F_2(s) + 1/2 UF_6(g)$	- 5,0	- 75	0,2	11,6

A qualidade do UO₂ é talvez o mais importante efeito na qualidade do UF₄. A maioria das impurezas presentes no UO₂ passarão para o UF₄, e desde que o UO₂ utilizado seja proveniente de uma redução incompleta do UO₃, causará a presença de UO₃ e/ou U₃O₈ no UO₂, os quais refletirão diretamente no UF₄ aparecendo como UO₂F₂, neste caso um produto indesejável. A causa mais comum de uma mudança do tipo de UO₂ é uma mudança no tipo de UO₃ utilizado. As variações do tipo de UO₃ podem ocorrer simplesmente com pequenas diferenças no procedimento de preparação do UO₃; tempo de aquecimento, temperatura de aquecimento, quantidade e tipo de aditivo (ex: sulfato) ou combinações dessas variáveis. A temperatura de redução do UO₃ também corresponde a um importante fator da reatividade do UO₂. Se for utilizada uma temperatura muito baixa, resultará redução incompleta, causando um aumento no teor de UO₂F₂ no UF₄.

Impurezas metálicas no UO₂ podem ocorrer ou porque estão no UO₃ ou introduzidas pela corrosão ou erosão do reator.

A presença de UO₂F₂ no UF₄, além de ser conseqüente de uma redução incompleta de UO₃, pode ser também devido à hidrólise do UF₄ e oxidação do produto de hidrólise e reação de UF₄ com oxigênio, sendo esta a menos provável de acontecer.

O UF₄ 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.O.A.). Segundo os padrões canadenses⁴³ o produto da fluoridretação deve conter no mínimo 98,8% em UF₄, um máximo de 0,7% em UO₂F₂ e 0,5% em I.O.A., além de apresentar densidade batida de aproximadamente 3,4 g/cm³. Para uso na preparação de UF₆, o teor de UF₄ no produto da fluoridretação não é fixo, dependendo principalmente do balanço econômico entre o custo de HF e de F₂ requerido para converter o tetrafluoreto a UF₆. De acordo com os dados apresentados pela Mallinckrodt Chemical Works⁴⁰ 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: UF₄ = 96,5% min., UO₂F₂ = 2,3% máx. e I. O. A. = 1,2% máx. Para o UF₆ esse relatório não faz nenhuma restrição para o UF₄, mas produtos da fluoridretação contendo até cerca de 5% em I.O.A. e 4% em UO₂F₂ podem ser utilizados na fluoração, isto é, na transformação de UF₄ em UF₆ com fluor elementar.

II 6.1 Análises típicas de UF₄

**"United States Atomic Energy Commission"
Laboratório de New Brunswick (valor médio)²²
"Metal Grade"**

UF ₄	96,8%
I O A	1,0%
UO ₂ F ₂	2,0%
Densidade batida	3,5 g/cm ³
Impurezas (ppm sobre U)	
Fe	35
Ni	15
Cr	6
Cu	3

**"Atomic Energy of Canada Limited"
Refinaria de Port-Hope⁴³
"Metal Grade"**

UF ₄	98,8%
I.O.A.	0,5%
UO ₂ F ₂	0,7%
Densidade batida	3,4 g/cm ³
Impurezas (ppm sobre U)	
Cd	0,1
Cr	10
Fe	60
Mn	3
Ni	100

III Parte Experimental

III 1. Equipamento Empregado

III.1.1. Critérios para a escolha do equipamento

Um dos objetivos do presente trabalho, é a aquisição de dados e experiência suficientes para a instalação de uma unidade de preparação de UF₄, em regime descontínuo, com capacidade de cerca de 20 kg de DUA, por batelada. Essa unidade, denominada Semi-piloto, servirá para o treinamento de pessoal no manuseio do fluoridreto e a assimilação da tecnologia de preparação de UF₄, e também, para a produção de uma certa quantidade de UO₂ e de UF₄, a serem usados nas operações iniciais da unidade piloto em regime contínuo.

A preparação de UF₄ por processo em batelada poderia ser economicamente não viável, mas no nosso caso isso se justifica, em função dos objetivos mencionados acima.

Previu se inicialmente a possibilidade de desenvolver um processo em batelada de modo

que fosse possível realizar as duas etapas, isto é, obtenção do UO_2 e de UF_4 , simultaneamente. Das diversas possibilidades, optou-se pela utilização de um reator de leito estático, construído em inonel^{20 26 27}, devido a sua resistência aos reagentes utilizados (NH_3 e HF), dentro das condições previstas para a execução das operações.

III.1.2. Montagem da instalação em laboratório

Essa unidade de preparação de UF_4 (Figura 2) consta de:

- a) Sistema de alimentação de gases - compõe-se de uma bateria com três cilindros, para N_2 , NH_3 e HF . A alimentação dos gases foram controlados por meio de manômetros diferenciais. Na linha de HF há um despolimerizador para o rompimento do polímero $(HF)_n$ em HF .
- b) Sistema de reação - constituído por um reator cilíndrico de inonel (Figura 3), com capacidade para 1 kg de DUA, inserido num forno elétrico. A distribuição dos gases no interior do reator é feita em sua parte inferior por meio de uma placa perfurada, 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 termoeletrico de cromel-alumel, colocado no centro do reator e isolado dos reagentes por um tubo de inonel fixado na tampa do reator.
- c) Sistema de condensação - a água formada nas reações é condensada em um condensador de inonel e coletada numa proveta 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 H_2SO_4 1M, e os da reação de fluoridretação são borbulhados em $NaOH$ 1M.

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 detector dos últimos traços de HF eventualmente não absorvidos pelo $NaOH$, que é indicado pela mudança de cor da resina, de vermelha para amarela.

III.2. Reagentes

III.2.1. Diuranato de amônio (DUA)

O DUA utilizado é proveniente da Usina Piloto de Purificação de Urânio da C.E.Q. I.E.A.¹⁹, precipitado de solução de nitrato de urânio de pureza nuclear, purificado por extração com solvente.

O DUA era comumente precipitado a pH 7,75 em batelada, o qual fornecia por decomposição térmica, um UO_3 com rigidez mecânica inadequada para ser utilizado em reatores de leito móvel. Após uma série de estudos experimentais, por parte da equipe responsável, chegou-se à conclusão de que um dos requisitos fundamentais para solucionar esse problema, dentro das disponibilidades atuais, seria o de proceder-se a precipitação do DUA a pH 4. A Tabela III mostra uma análise típica desse material.

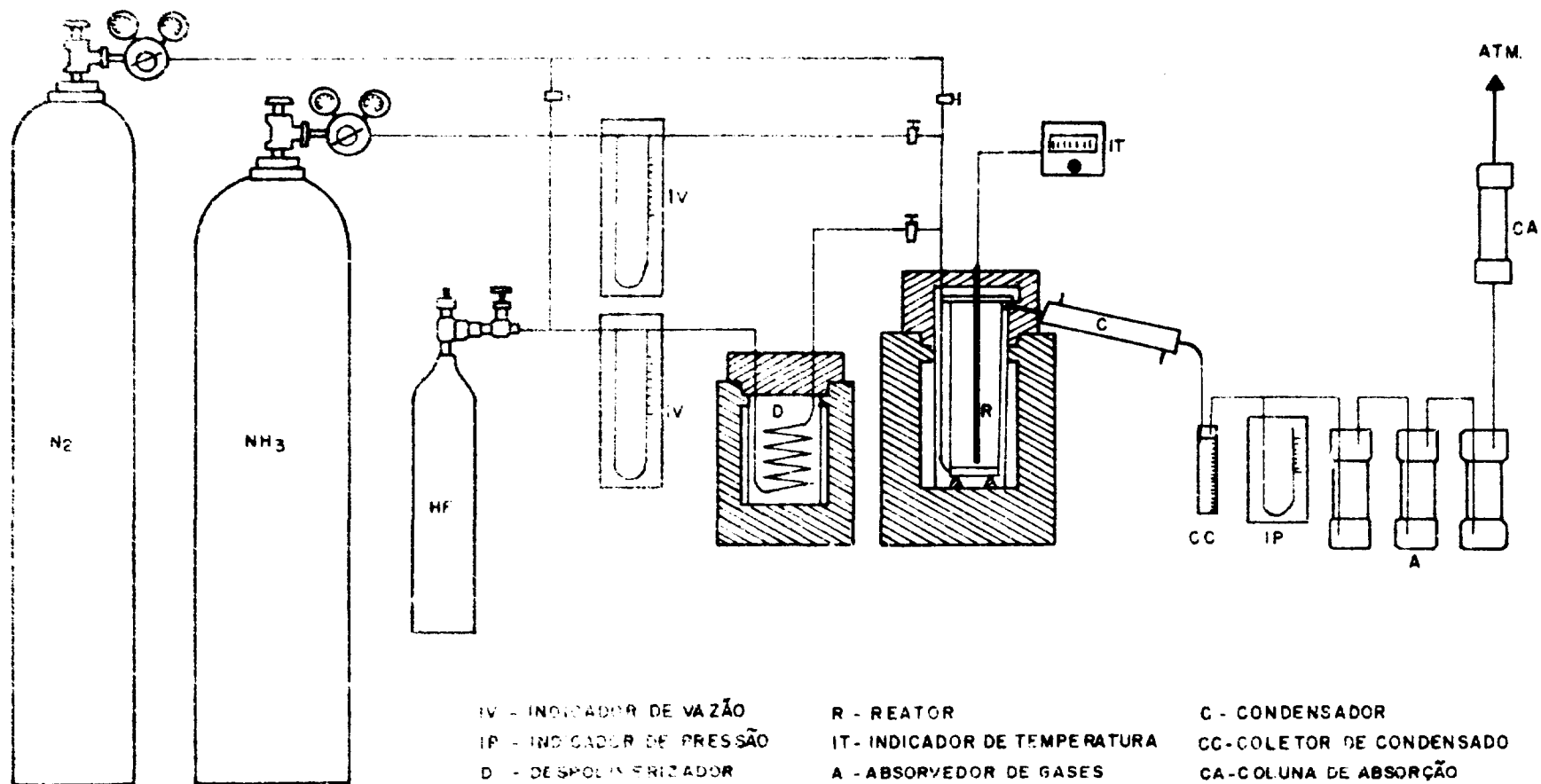


Figura 2

Representação esquemática da instalação experimental de fluoridreção em laboratório



Figura 2a

Montagem da instalação experimental de preparação de UF₆ em laboratório

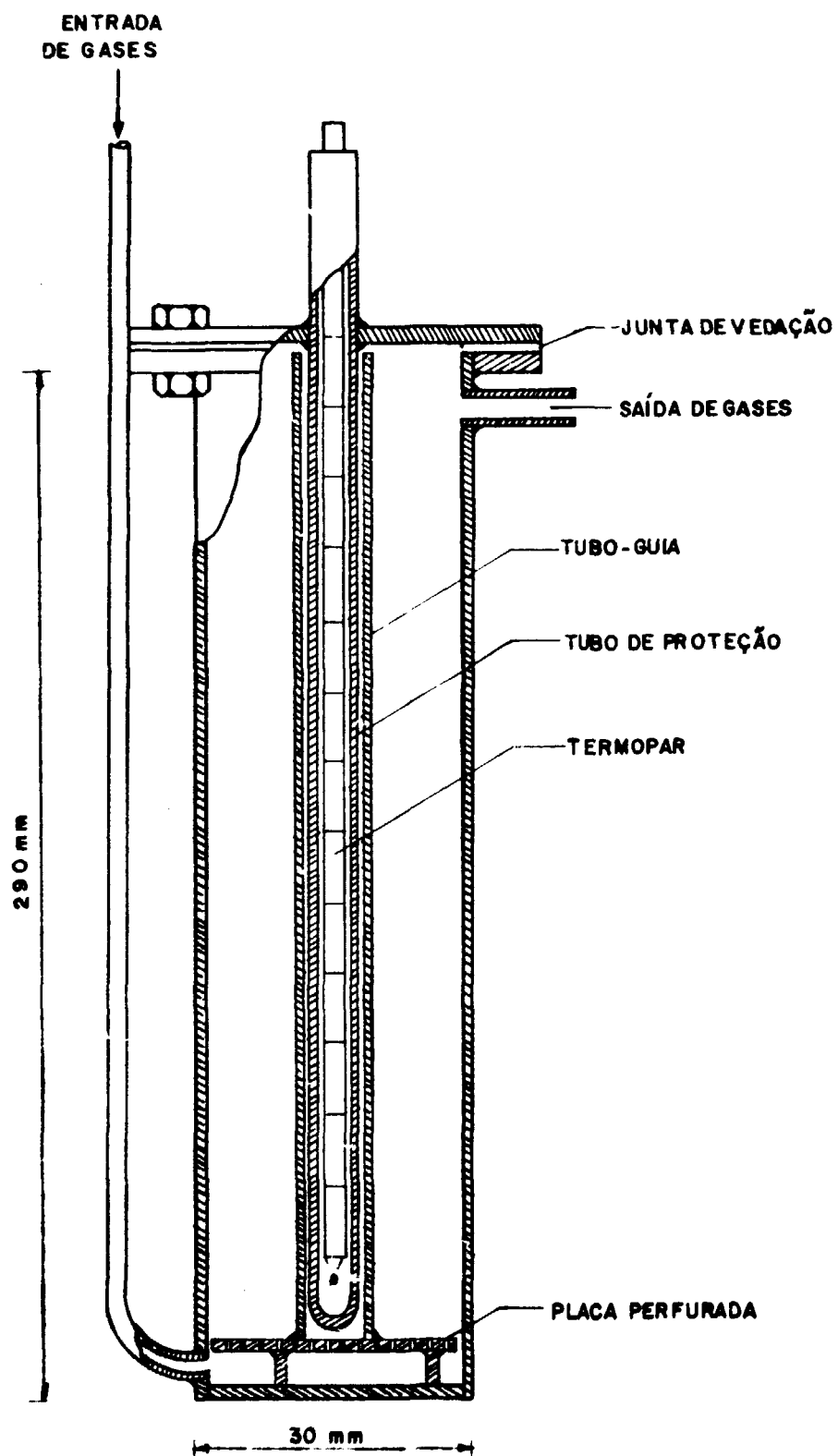


Figura 3

Reator de redução-fluoridreção, instalação de laboratório (corte transversal)

Tabela III

Análise típica do diuranato de amônio utilizado nas experiências de obtenção de UF₄

pH de precipitação	4,45
Teor de urânio (%)	68,98
Teor de urânio (em U ₃ O ₈) (%)	81,35
Teor de urânio (em UO ₃) (%)	82,89
Teor de ñNH ₃ (%)	3,0
Massa específica (g/cm ³)	4,95
Densidade solta (g/cm ³)	0,9
Densidade batida (g/cm ³)	1,2
Área específica (m ² /g)	0,75
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

III.2.2. Amonea (NH₃)

Fornecida em cilindros de ferro, na forma liquefeita, pela Usina Colombina, São Paulo.

III.2.3. Fluoridreto (HF)

Fornecido pela Du Pont do Brasil S.A. e com as seguintes especificações:

Acidez total como HF	= 99,8%
Impurezas: H ₂ SO ₄	= 0,05% máx
H ₂ O	= 0,05% máx
H ₂ SiF ₆	= 0,05% máx
SO ₂	= 0,25% máx

III 3. Caracterização dos Produtos da Fluoridretação

III 3.1. Determinações analíticas

Urânio total - em DUA, UO_3 , U_3O_8 , UO_2 e UF_4 , 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 fluor, além de eventual matéria orgânica, e depois determina-se o teor de urânio por titulação com dicromato de potássio^{36,12}. Algumas determinações podem ser feitas gravimetricamente, dependendo da situação, por calcinação do produto diretamente a U_3O_8 .

Relação O/U foi determinada por método estabelecido na C E Q - I E A.¹⁵

UO_2F_2 a determinação de UO_2F_2 em UF_4 baseia-se na solubilidade do fluoreto de urânio em álcool¹⁶. Após a evaporação do álcool e destruição de eventual matéria orgânica, o urânio é determinado volumetricamente por titulação com dicromato de potássio.

UF_4 e UO_2 essas determinações são feitas após a extração seletiva do UO_2F_2 com álcool. O resíduo ($UF_4 + UO_2$) é tratado com oxalato de amônio, no qual apenas o UF_4 é solúvel¹⁶. O resíduo (UO_2 e eventualmente UO_3 e U_3O_8) é lavado, calcinado e pesado como U_3O_8 . No filtrado determina-se o urânio para o conhecimento do conteúdo de UF_4 na amostra, ou por titulação com dicromato de potássio^{36,16} ou evaporando a solução e calcinando a U_3O_8 .

III 3.2. Determinação da massa específica e densidade aparente

Massa específica obtida pelo método picnométrico⁴¹, baseado na determinação do volume de uma massa conhecida de pó imerso em líquido de massa específica conhecida. Utilizou-se o tetracloreto de carbono.

Densidade aparente a densidade solta foi obtida de acordo com o método padrão (Norma ASTM B212-48)⁵, que consiste em encher, sob condições determinadas, um recipiente de volume conhecido ($25 \pm 0,05 \text{ cm}^3$) 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 4. Procedimento Experimental

As operações de preparação de UF_4 foram executadas utilizando-se 1 kg de DUA por batelada. O procedimento experimental obedeceu o seguinte esquema:

- a) **Calcinação de DUA** - aquece-se o DUA, em velocidade controlada, até uma determinada temperatura, que é então mantida constante durante 60 minutos para que a calcinação esteja seguramente completa.

b) **Redução do óxido obtido na calcinação** - primeiramente ajusta-se a temperatura do leito de reação para a qual se processará a redução, e inicia-se a injeção de NH_3 sob vazão controlada, durante um tempo determinado

c) **Fluoridretação do UO_2** - terminada a redução, faz-se a eliminação do excesso de NH_3 , com auxílio de N_2 e ajustando a temperatura para a qual se processará a reação. Inicia-se a alimentação de HF em vazão controlada e por tempo determinado. Uma vez terminada a operação, procede-se a eliminação do excesso de HF com N_2 e resfriamento do material obtido

Devido a sua alta reatividade, o UO_2 obtido oxida-se rapidamente em presença de ar após sua remoção do reator, sendo necessário proceder-se a sua estabilização a fim de possibilitar a determinação das suas características físicas e químicas. Essa estabilização pode ser efetuada de duas maneiras³⁸:

- a) Aquecendo o produto obtido na redução durante 1 hora a 800°C em atmosfera inerte (N_2).
- b) Mantendo o óxido obtido sob atmosfera inerte (N_2) durante o resfriamento.

III.5. Estudos das Variáveis Experimentais

Com a finalidade de determinar as melhores condições de preparação de UF_4 , foi estabelecida uma programação por meio da qual estudou-se os seguintes parâmetros:

- a) Características do UO_2 - relação O/U e área específica
- b) Temperatura de fluoridretação
- c) Relação HF/ UO_2
- d) Tempo de fluoridretação

Segundo as especificações canadenses⁴³, o UO_2 a ser utilizado na fluoridretação, deve apresentar uma relação O/U máxima de 2,03. Quanto maior for essa relação, maior será o teor em UO_2F_2 no produto da fluoridretação.

A reatividade do UO_2 está relacionada com sua área específica e com a temperatura na qual é desenvolvida a fluoridretação, daí a necessidade de verificar o comportamento dos diversos pós de UO_2 , para uma determinada faixa de temperatura de reação com o HF.

Como este estudo foi desenvolvido considerando um reator de leito estático (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 em sua fase inicial, poderá provocar um aumento muito grande na temperatura do leito (reação exotérmica), e como consequência pode ocorrer uma elevada taxa de sinterização do óxido, diminuindo assim o rendimento da reação.

III.5.1. Efeito da temperatura de fluoridretação e da área específica do UO_2

A relação O/U e a área específica do UO_2 estão diretamente relacionadas às temperaturas de calcinação do DUA e da redução do óxido obtido a UO_2 , como pode-se observar nas Tabelas IV e V.

Tabela IV

Obtenção de UO_2 a partir da DUA, utilizando-se amônia craqueada com agente redutor.
Tratamento do UO_2 a $800^\circ C$ durante 1 hora após a redução³⁸

TEMPERATURA CALCINAÇÃO $^\circ C$	TEMPERATURA REDUÇÃO $^\circ C$	RELAÇÃO O/U	ÁREA (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

Tabela V

Obtenção de UO_2 a partir de DUA, utilizando-se amônia craqueada como agente redutor.
Resfriamento do óxido reduzido na presença de nitrogênio³⁸

TEMPERATURA CALCINAÇÃO $^\circ C$	TEMPERATURA REDUÇÃO $^\circ C$	RELAÇÃO O/U	ÁREA (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
450	600	2,02	0,66
	730	2,01	0,50
	750	2,01	0,49

(a) Área específica determinada pelo Método Fischer
(Coordenadoria de Metalurgia Nuclear I E A)

Este estudo concernente ao efeito da temperatura de fluoridretação e sua relação com a área específica do UO_2 foi dividido em 3 séries de experiências.

Série A - escolheram-se as temperaturas de 450, 600 e 750°C e foram feitas as possíveis combinações entre as 3 reações.

Série B - Foram selecionados, dos estudos de preparação de UO_2 ³⁸, apenas os procedimentos que forneceram óxidos com alta área específica e baixa relação O/U. A fluoridretação foi desenvolvida em temperaturas de 550 e 600°C, com o objetivo de observar o teor de fluoreto de urânio no produto final, já que o mesmo sublima a cerca de 540°C quando na presença de HF ¹⁷.

Para essas duas etapas de experiências foram utilizados os óxidos especificados na Tabela IV.

Série C - Fez-se um estudo mais detalhado da relação existente entre a área específica de UO_2 e a temperatura de fluoridretação, utilizando-se as informações obtidas nas duas séries anteriores e os resultados concernentes à preparação de UO_2 ³⁸. Para essa etapa foram utilizados os óxidos especificados na Tabela V.

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

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

Como o contacto gás-sólido é muito deficiente em reatores de leito fixo, há necessidade de se utilizar um excesso de gás reagente²². Além disso, o estudo do tempo de reação é importante a fim de evitar o processo de sinterização das partículas de UO_2 , evitando uma reação muito violenta, principalmente em sua fase inicial. Para esta etapa, selecionou-se uma das experiências da Série C que apresentava transformação de UO_2 a UF_4 acima de 99%, e variando-se o excesso de HF em 50, 75 e 100% sobre o estequiométrico e o tempo de fluoridretação em 2, 4 e 6 horas, para cargas de 1000 g de DUA.

III.6. Estequiometria das Reações

Para o balanço estequiométrico das reações que tomam parte na preparação de UF_4 , por fluoridretação de UO_2 , obtido de DUA, não se cogitou o aproveitamento de NH_3 contido no DUA.

O DUA utilizado possui 68,98% de urânio (Tabela III).

III.6.1. Preparação de UO_2

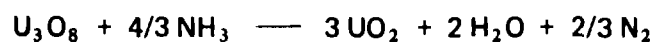
Para efeito de cálculo admitiu-se que os óxidos obtidos por calcinação de DUA entre 300 e 400°C apresentam a composição do UO_3 e a partir de 450°C a do U_3O_8 .

Considerando-se 1000 g de DUA com 68,98% de urânio, obtém-se 828,9 g de UO_3 ou 813,5 g de U_3O_8 , portanto,



Reagentes: UO_3 — 828,9 g
 NH_3 — 32,8 g

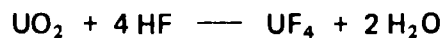
Produtos: UO_2 — 782,5 g
 H_2O — 52,2 g
 N_2 — 27,0 g



Reagentes: U_3O_8 — 813,5 g
 NH_3 — 21,9 g

Produtos: UO_2 — 782,5 g
 H_2O — 34,8 g
 N_2 — 18,0 g

III.6.2. Preparação de UF_4



Reagentes: UO_2 — 782,5 g
 HF — 231,9 g

Produtos: UF_4 — 910,0 g
 H_2O — 104,3 g

Na Tabela VI estão especificadas as vazões calculadas de HF relativas aos excessos de HF e tempos de fluoridretação considerados.

Tabela VI
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.7. Resultados e Discussão

Como foi visto, o desenvolvimento das experiências consistiu de duas etapas principais: 1) estudo da reatividade do UO_2 em função de sua área específica e da 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 área específica do UO_2 em relação à temperatura de fluoridretação. Essa etapa caracterizou-se por uma seqüência de experiências divididas em 3 séries. Na primeira (Série A) as temperaturas usadas para as 3 reações, calcinação, redução e fluoridretação, foram 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 área 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. As observações efetuadas nessas duas séries de experiência, e mais os resultados obtidos nos estudos de preparação de UO_2^{38} 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. Nessa 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.7.1. Condições de operação

Segue-se análise dos resultados experimentais obtidos em escala de laboratório.

III.7.1.1. Série A

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

- A) O aumento da área específica do UO_2 , para uma mesma temperatura de fluoridretação, acarreta num aumento do teor de UF_4 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 VII, VIII e IX e Figuras 4, 5 e 6).

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 4).

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 óxido de área específica entre 0,43 e 0,50 m^2/g , o rendimento é de aproximadamente 99% (Figura 5).

Fluoridretação a 750°C - rendimento máximo inferior a 60% (Figura 6).

Tabela VII
Fluoridretação de UO_2 a $450^\circ C$ (Massa de DUA = 1000 g)

Temperat. Calcinação $^\circ C$	Temperat. Redução $^\circ C$	DIÓXIDO DE URANIO		PRODUTO DA FLUORIDRETAÇÃO					Condens. Fluorid. ml
		Área Esp. m^2/g	Relação O/U	Massa g	U Total %	UF_4 %	UO_2F_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	76,25	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
450	450	0,66	2,48	922	76,83	67,74	26,33	5,93	189
750	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

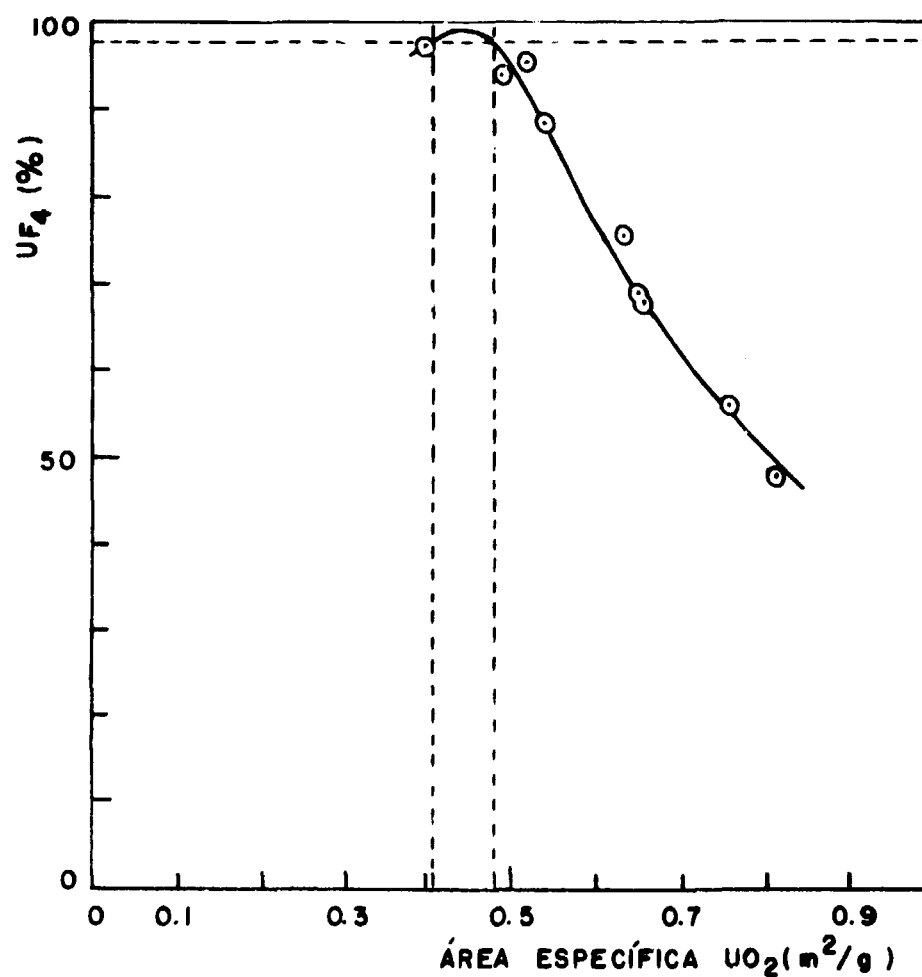


Figura 4

Fluoridretação de UO_2 a $450^\circ C$
Rendimento da reação
Efeito da área específica do UO_2 em relação à temperatura de fluoridretação

Tabela VII
Fluoridretação de UO_2 a $600^\circ C$ (Massa de DUA = 1000 g)

Temperat. Calcinação $^\circ C$	Temperat. Redução $^\circ C$	DIÓXIDO DE URÂNIO		PRODUTO DA FLUORIDRETAÇÃO					Condens. Fluorid m ³
		Área Esp. m ² /g	Relação O/U	Massa g	U Total %	UF ₄ %	UO ₂ F ₂ %	IOA %	
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	450	0.82	2.49	897	78.48	42.60	40.18	17.22	197

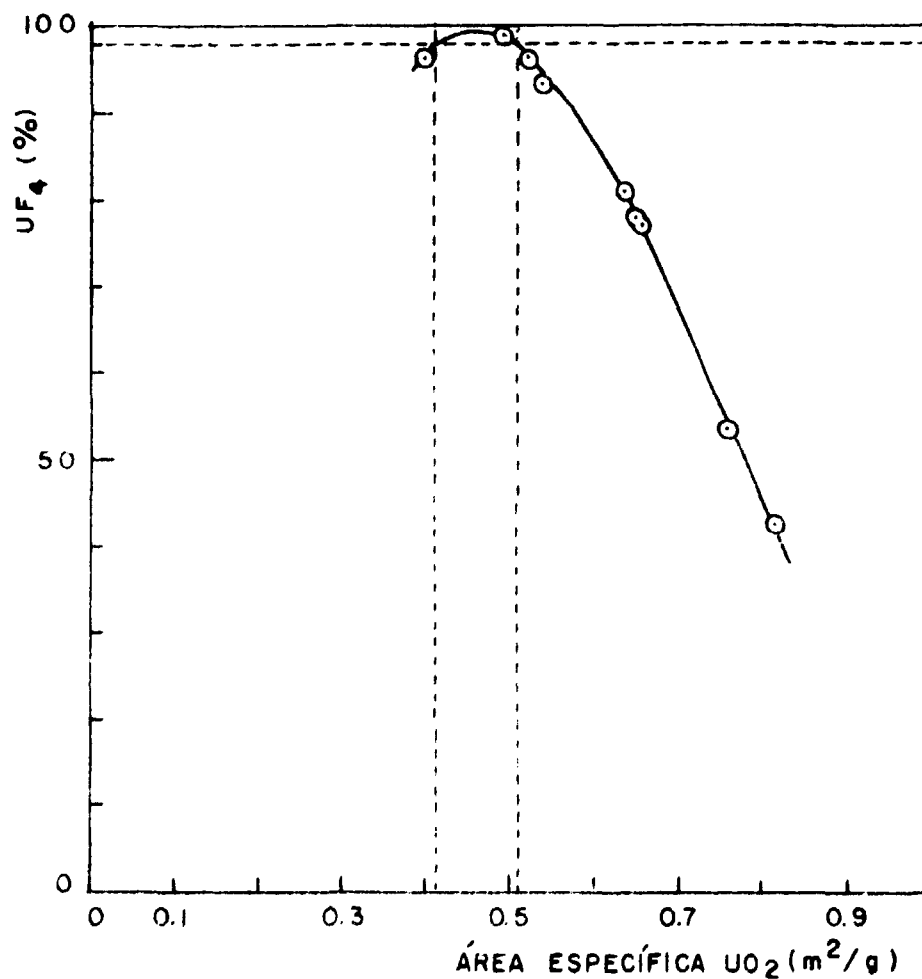


Figura 5

Fluoridretação de UO_2 a $600^\circ C$
Rendimento da reação
Efeito da área específica do UO_2 em relação à temperatura de fluoridretação

Tabela IX
Fluoridretação de UO_2 a $750^\circ C$ (massa de DUA = 1000 g)

Temperat. Calcinação $^\circ C$	Temperat. Redução $^\circ C$	DIÓXIDO DE URÂNIO		PRODUTO DA FLUORIDRETAÇÃO					Condens. Fluorid. ml
		Área Esp. m^2/g	Relação O/U	Massa g	U Total %	UF_4 %	UO_2F_2 %	I.O.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

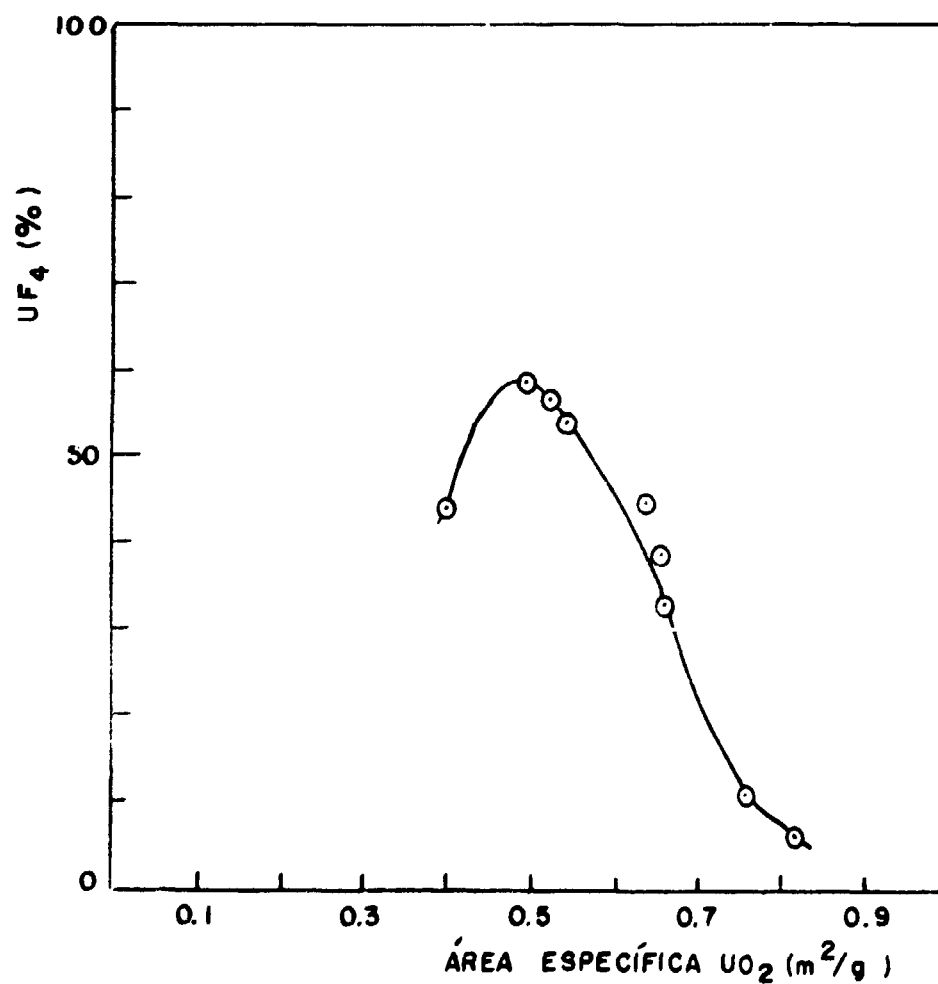


Figura 6

Fluoridretação de UO_2 a $750^\circ C$

Rendimento da reação

Efeito da área específica do UO_2 em relação à temperatura de fluoridretação

- B) Para fluoridretação a uma mesma temperatura, de óxidos com mesma relação O/U, verifica-se um aumento no teor de UO_2F_2 no produto 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 fluoreto de urânio, principalmente quando se consideram temperaturas abaixo e acima do ponto de sublimação desse composto quando na presença de HF^{17} (Tabelas VII, VIII e IX e Figuras 7, 8 e 9)
- C) O teor de UO_2 residual parece estar relacionado diretamente com a temperatura de fluoridretação, e não com a área específica do UO_2 utilizado. O aumento da temperatura de fluoridretação acarreta um aumento no conteúdo de óxidos no produto final, como consequência do processo de sinterização das partículas de UO_2 (tabelas VII, VIII e IX)

III.7.1.2 Série B

Nesta série foram selecionadas, dos estudos de preparação de UO_2^{38} 5 experiências que resultaram em óxidos apresentando as mais altas áreas específicas e baixa relação O/U. Esta relação O/U foi fixada em 2,05 como valor máximo, e a área específica máxima observada foi de $0,83 \text{ m}^2/\text{g}$. Então foram selecionados os óxidos de 5 experiências em que a área específica do pó era superior a $0,7 \text{ m}^2/\text{g}$ (Tabela IV)

Nesta fase experimental foram escolhidas as temperaturas de 550 e 600°C para a fluoridretação, com o objetivo de observar a presença de UO_2F_2 no produto final, já que o mesmo sublima a cerca de 540°C quando na presença de HF^{17} .

- A) A transformação máxima obtida para cada temperatura de fluoridretação corresponde exatamente ao UO_2 de menor área específica ($0,70 \text{ m}^2/\text{g}$). Como já foi observado na Série A, o aumento da área específica do UO_2 , acima de $0,50 \text{ m}^2/\text{g}$, acarreta, uma diminuição no rendimento da reação (Tabelas X e XI).
- B) As reações desenvolvidas a 600°C apresentam um teor de UO_2F_2 inferior àquelas a 550°C , com exceção da correspondente ao óxido de menor área específica ($0,70 \text{ m}^2/\text{g}$) em que houve um aumento de apenas 3% (Tabelas X e XI).
- 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 X e XI)

III.7.1.3 Série C

Na esquematização das experiências relativas a esta série, definiu-se que:

- a) Não se utilizariam temperaturas acima de 750°C , pois além de ocasionar a sinterização dos óxidos de urânio, haveriam problemas referentes à corrosão do equipamento,
- b) Na etapa de calcinação a temperatura mínima seria de 300°C , pois abaixo dessa temperatura a decomposição do DUA era incompleta³⁸

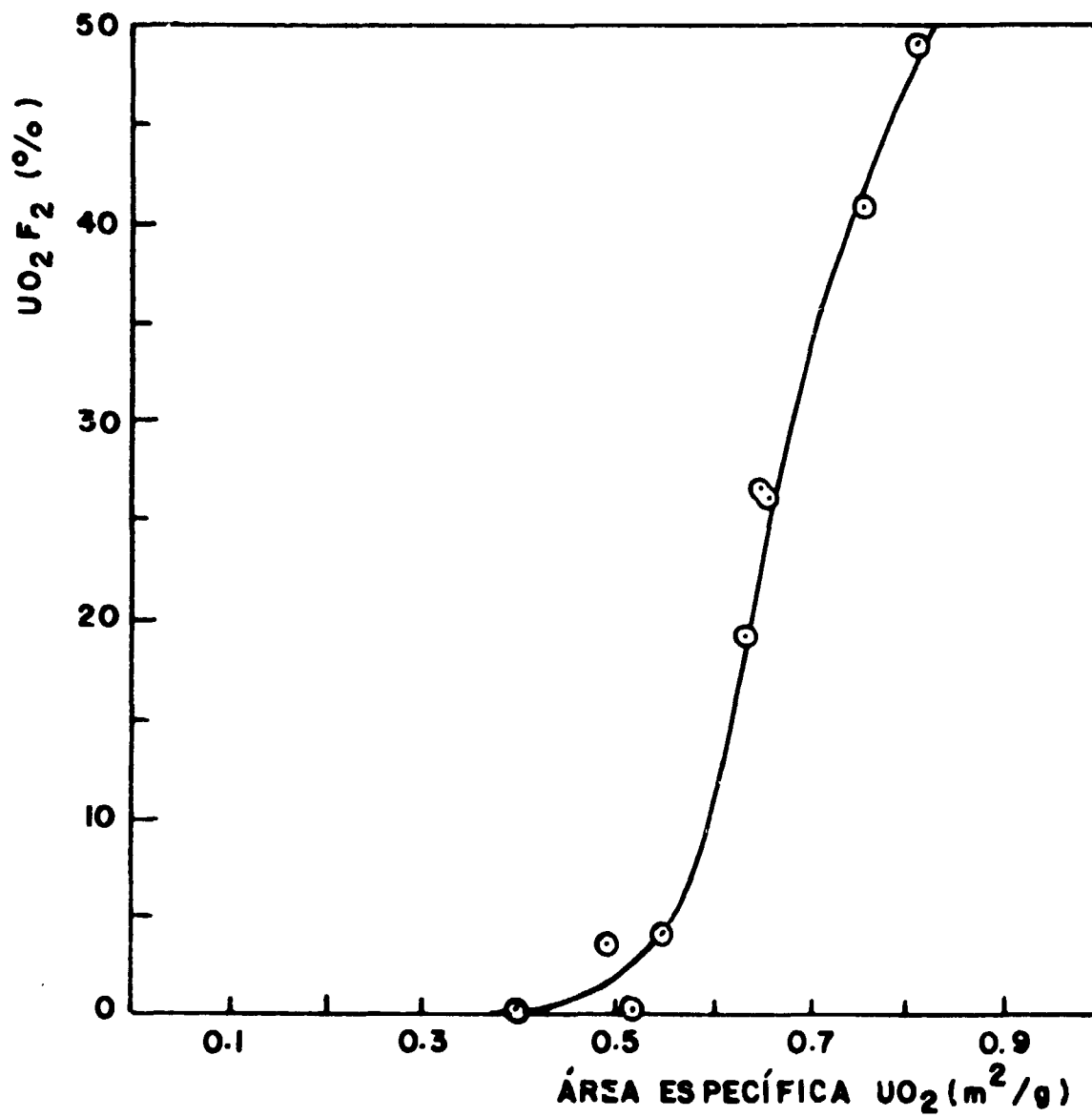


Figura 7

Fluoridretação de UO_2 a $450^\circ C$
Conteúdo de UO_2F_2 nos produtos da reação.

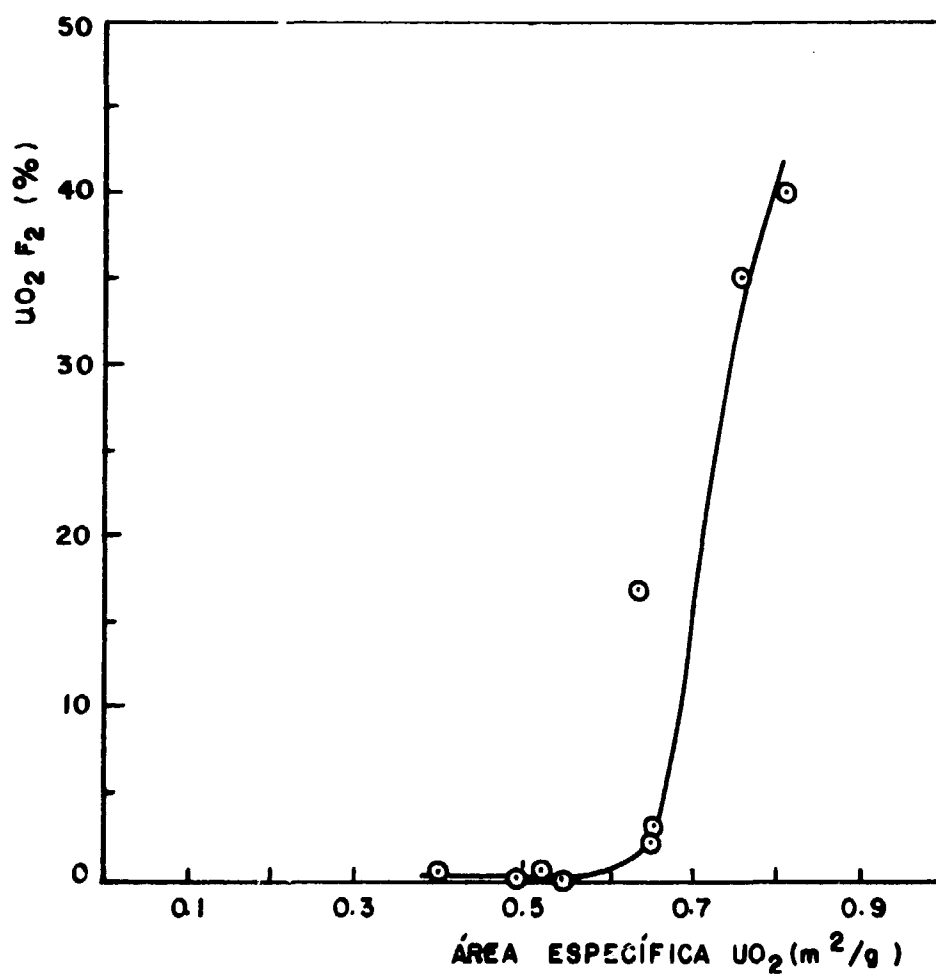


Figura 8

Fluoridreção de UO_2 a 600°C
Conteúdo de UO_2F_2 nos produtos da reação

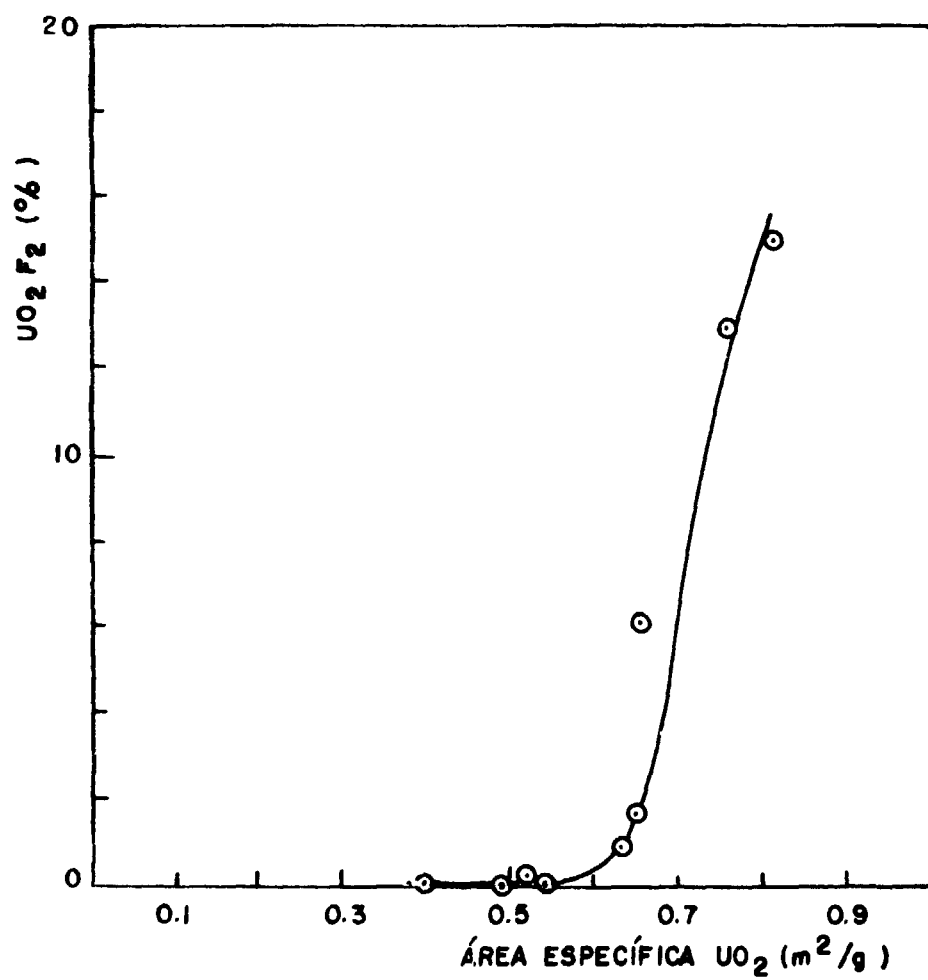


Figura 9

Fluoridreção de UO_2 a 750°C
Conteúdo de UO_2F_2 nos produtos da reação

Tabela X

Fluoridretação de UO_2 a $550^\circ C$ (Massa de DUA = 1000 g)

Temperat. Calcinação $^\circ C$	Temperat. Redução $^\circ C$	DIÓXIDO DE URÂNIO		PRODUTO DA FLUORIDRETAÇÃO					Condens. Fluorid. ml
		Área Esp. m^2/g	Relação O/U	Massa g	U Total %	UF_4 %	UO_2F_2 %	I.O.A. %	
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	4,36	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 XI

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

Temperat. Calcinação $^\circ C$	Temperat. Redução $^\circ C$	DIÓXIDO DE URÂNIO		PRODUTO DA FLUORIDRETAÇÃO					Condens. Fluorid. ml
		Área Esp. m^2/g	Relação O/U	Massa g	U Total %	UF_4 %	UO_2F_2 %	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	887	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

- c) Na etapa de fluoridretação a temperatura mínima seria de 450°C pois verificou-se que ao se fazer a eliminação do excesso de NH₃ com N₂, após a etapa de redução, a temperatura do leito de sólido 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 NH₃.

Fluoridretação a 450°C

Verificou-se que para UO₂ com área específica entre 0,41 e 0,48 m²/g, obter-se-ia rendimento superior a 98% na fluoridretação. Dos estudos de preparação de UO₂³⁸ observa-se que para obter UO₂ com área 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 que para calcinação a 450°C a redução deverá ser desenvolvida em temperaturas acima de 750°C, realizaram-se experiências para a primeira opção

Os resultados obtidos estão na Tabela XII, sendo a Figura 10 correspondente aos resultados apresentados nas Tabelas VII e XII. Verifica-se que para UO₂ com área 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°C³⁸

Fluoridretação a 600°C

Verificou-se que para rendimento de aproximadamente 99% na fluoridretação a 600°C, o UO₂ deveria apresentar área específica entre 0,43 e 0,50 m²/g. Para obter tal óxido, observa-se que existem as seguintes opções³⁸:

- a) Calcinação a 300°C e Redução entre 730-695°C
- b) Calcinação a 450°C e Redução entre 775-745°C

Calcinação a 300°C

Realizou-se uma série de experiências utilizando-se temperaturas de 600°C a 750°C na etapa de redução. Os resultados estão apresentados na Tabela XIII. A Figura 11 corresponde aos resultados apresentados nas Tabelas VIII e XIII; observa-se que a faixa de variação da área específica do UO₂ relativa a 99% ou mais, no rendimento da fluoridretação, é de 0,44 e 0,50 m²/g, que corresponde a UO₂ obtido por calcinação a 300°C e redução entre 725-695°C³⁸. Pela figura 12 observa-se que o rendimento máximo (aproximadamente 99,5%) será obtido utilizando-se UO₂ reduzido em aproximadamente 710-715°C

Calcinação a 450°C

Para se obter UO₂ de área 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

Tabela XII

Calcinação de DUA a 300 °C e Fluoridreção de UO_2 a 450 °C (Massa de DUA = 1000 g)

Temperat. Redução °C	DIÓXIDO DE URÂNIO		PRODUTO DA FLUORIDRETAÇÃO					Condensação Fluorid. ml
	Área Esp. m^2/g	Relação O/U	Massa g	U Total %	UF_4 %	UO_2F_2 %	I.O.A. %	
600	0,73	2,03	915	76,39	64,30	35,05	0,65	177
710	0,46	2,12	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

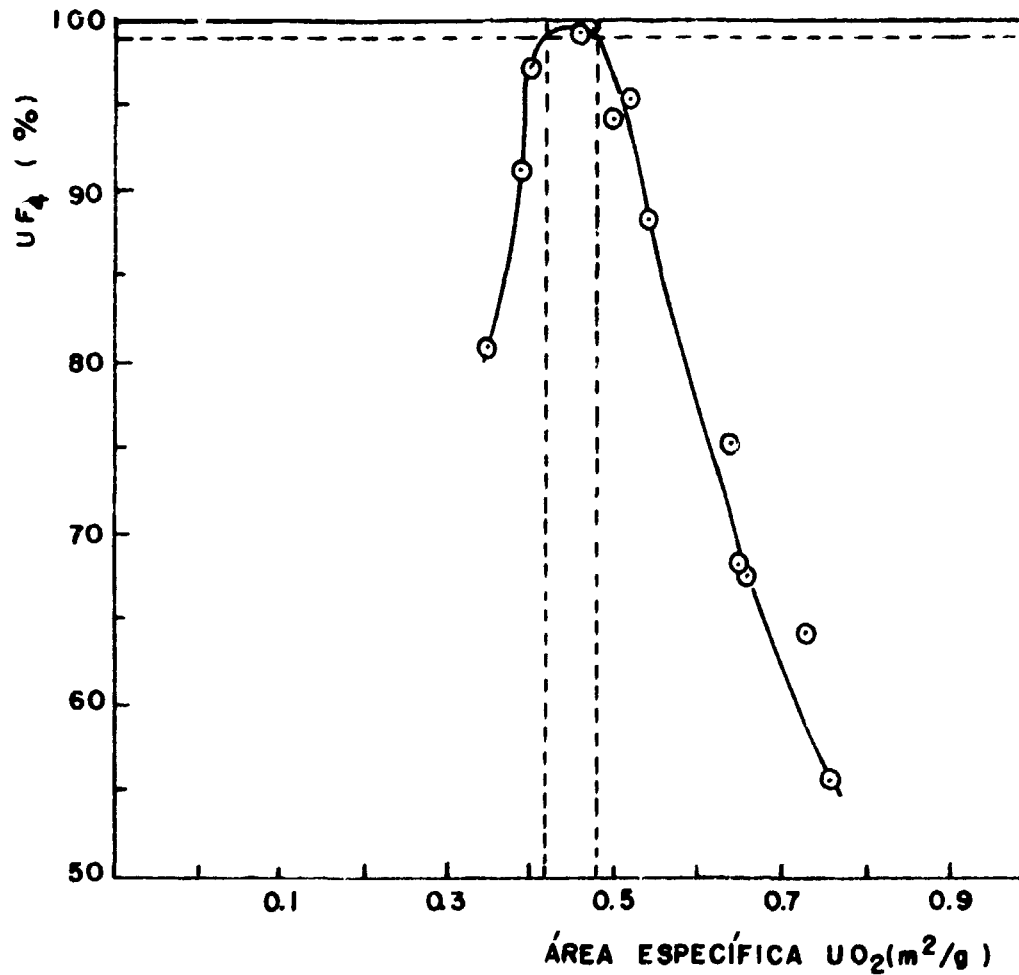


Figura 10

Fluoridreção de UO_2 a 450 °C

Rendimento da reação

Efeito da área específica do UO_2 em relação à temperatura de fluoridreção

Tabela XIII

Calcinação de DUA a 300 °C e Fluoridreção a 600 °C (Massa de DUA = 1000 g)

Temperat. Redução °C	DIÓXIDO DE URÂNIO		PRODUTO DA FLUORIDRETAÇÃO					Condens. Fluorid. ml
	Área Esp. m ² /g	Relação O/U	Massa g	U Total %	UF ₄ %	UO ₂ F ₂ %	I.O.A. %	
600	0,73	2,03	895	78,74	54,73	24,38	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

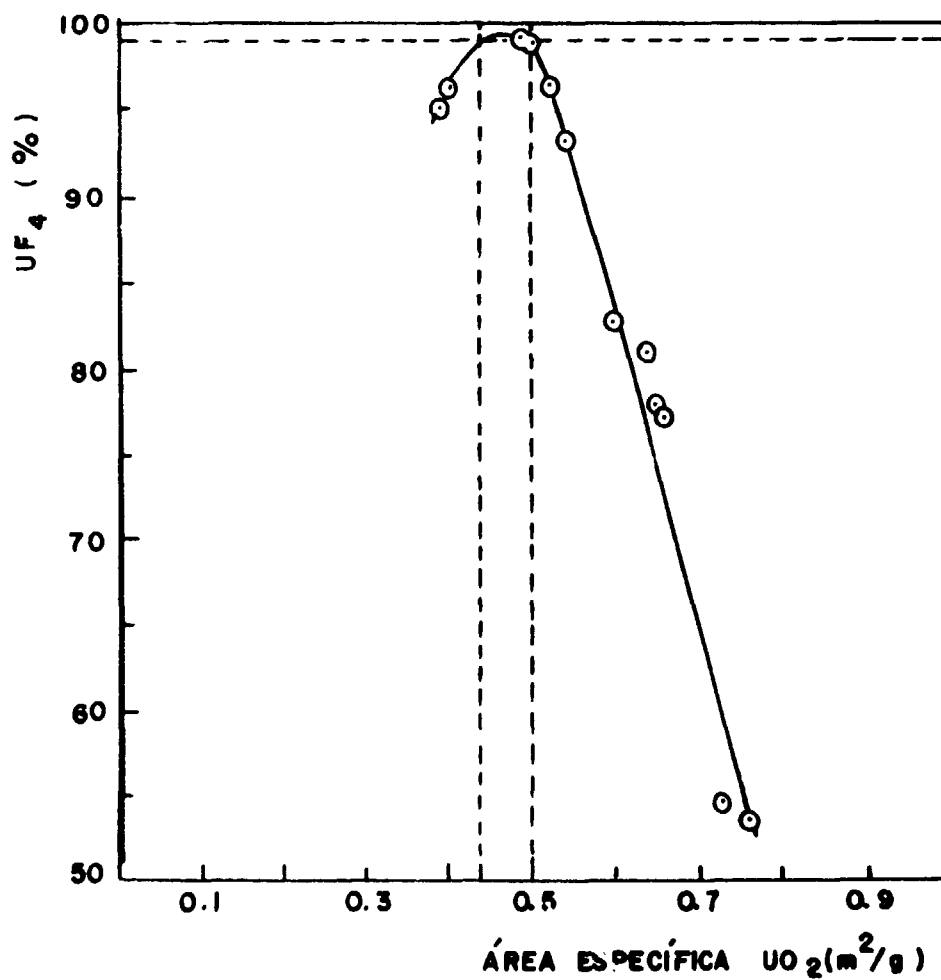


Figura 11

Fluoridreção de UO₂ a 600 °C

Rendimento da reação

Efeito da área específica do UO₂ em relação à temperatura de fluoridreção

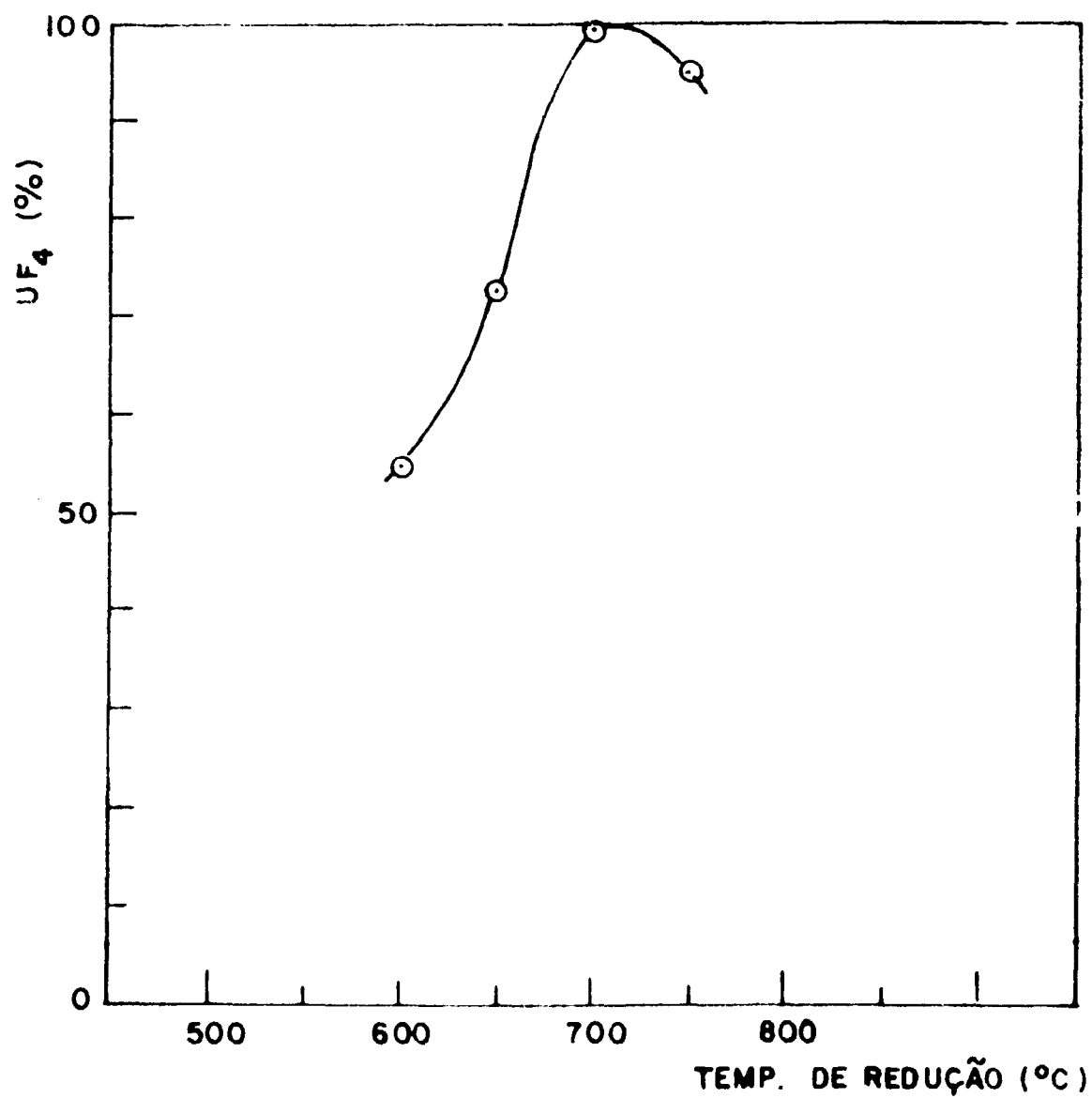


Figura 12

Fluoridretação de UO_2 a $600^\circ C$

Rendimento da reação

Efeito da temperatura de redução. (Temperatura de calcinação de DUA = $300^\circ C$)

temperatura máxima utilizada seria de 750°C, para essa etapa realizou-se experiência de fluoridretação apenas para 750°C; os resultados obtidos foram:

UO₂ utilizado: area específica = 0,49 m² /g
relação O/U = 2,01

· Produto da fluoridretação: Massa = 906 g
U tot = 75,90%
UF₄ = 99,09%
UO₂F₂ = 0,14%
IOA = 0,77%

Condensado da fluoridretação = 177 ml

Finalizando esta serie 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 óxidos se evidencia. Os resultados obtidos estão na Tabela XIV, verificando-se que há uma grande variação no teor de UO₂F₂ para quando a fluoridretação é realizada em temperaturas abaixo e acima daquela de sublimação desse composto quando na presença de HF (540°C)¹⁷. Pelo conteúdo de óxido residual no produto da fluoridretação observa-se que a 650°C o processo de sinterização das partículas de óxidos já se torna bastante evidenciado, sendo que a transformação máxima de UO₂ a UF₄ é obtida quando a fluoridretação é desenvolvida em aproximadamente 585-590°C (Figura 13)

III.7.1.4. Série D

Neste estudo referente à quantidade de HF necessária para a conversão desejada, e do tempo de fluoridretação, utilizou-se a seguinte seqüência: calcinação a 300°C, redução a 700°C e fluoridretação a 600°C, a qual nos estudos anteriores resultou numa transformação de 99% em UF₄. O excesso de HF utilizado foi de 50, 75 e 100% sobre o estequiométrico, para fluoridretação em 2, 4 e 6 horas, para cargas de 1000 g de DUA (Tabela VI)

Os resultados estão apresentados na Tabela XV e representados na Figura 14. Para excesso de 100% realizou-se mais uma experiência com tempo de 3 horas para verificar qual seria o tempo mínimo para 99% de transformação, observando-se que é de aproximadamente 3 horas e 45 minutos.

III.8. Melhores Condições de Operação

Com base nos resultados obtidos, a Tabela XVI apresenta as alternativas para a preparação de UF₄, com um mínimo de 99%, a partir de DUA.

Dentre essas alternativas de preparação de UF₄, selecionaram-se 3, 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 XVII e XVIII estão representados, respectivamente, os dados referentes às condições experimentais e os característicos dos produtos obtidos pelos 3 processos selecionados.

Tabela XIV

Fluoridreção de UO_2 , obtido por Calcinação de DUA a $300^\circ C$ e Redução com NH_3 a $700^\circ C$
 (Área específica do $UO_2 = 0,49 m_2/g$ e Relação O/U = 2,02)

Temperatura Fluoridret. $^\circ C$	PRODUTO DA FLUORIDRETAÇÃO					Condensado Fluoridret ml
	Massa g	U Total %	UF_4 %	UO_2F_2 %	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

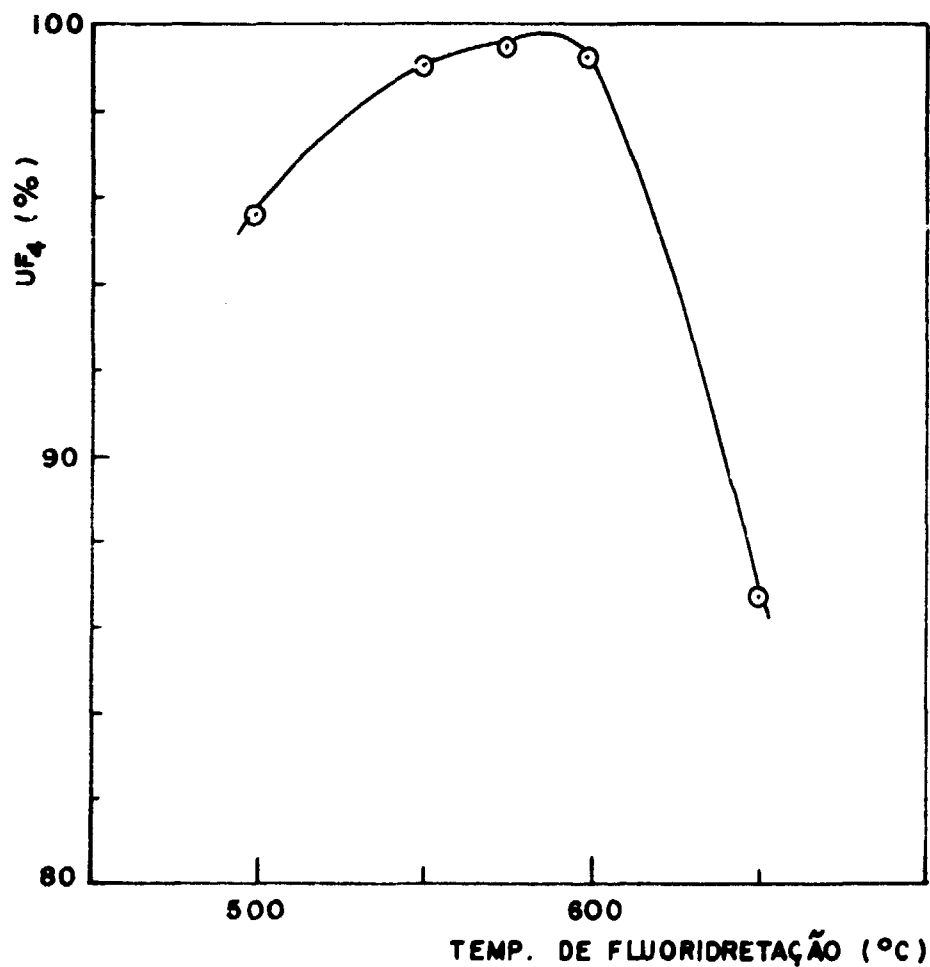


Figura 13

Efeito da temperatura de fluoridreção no rendimento da reação
 UO_2 obtido pela calcinação de DUA a $300^\circ C$ e redução do óxido resultante a $700^\circ C$.

Tabela XV

Estudo do excesso de HF e tempo de fluoridretação
 Calcinação de DUA a 300°C, Redução do UO₃ a 700°C e Fluoridretação do UO₂ a 600°C

Excesso HF %	Tempo Fluorid. h	PRODUTO DA FLUORIDRETAÇÃO					Condensado Fluorid. ml
		Massa g	U Total %	UF ₄ %	UO ₂ F ₂ %	I.O.A %	
50	2	871	79,43	72,24	0,22	27,54	200
	4	878	79,08	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
	6	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

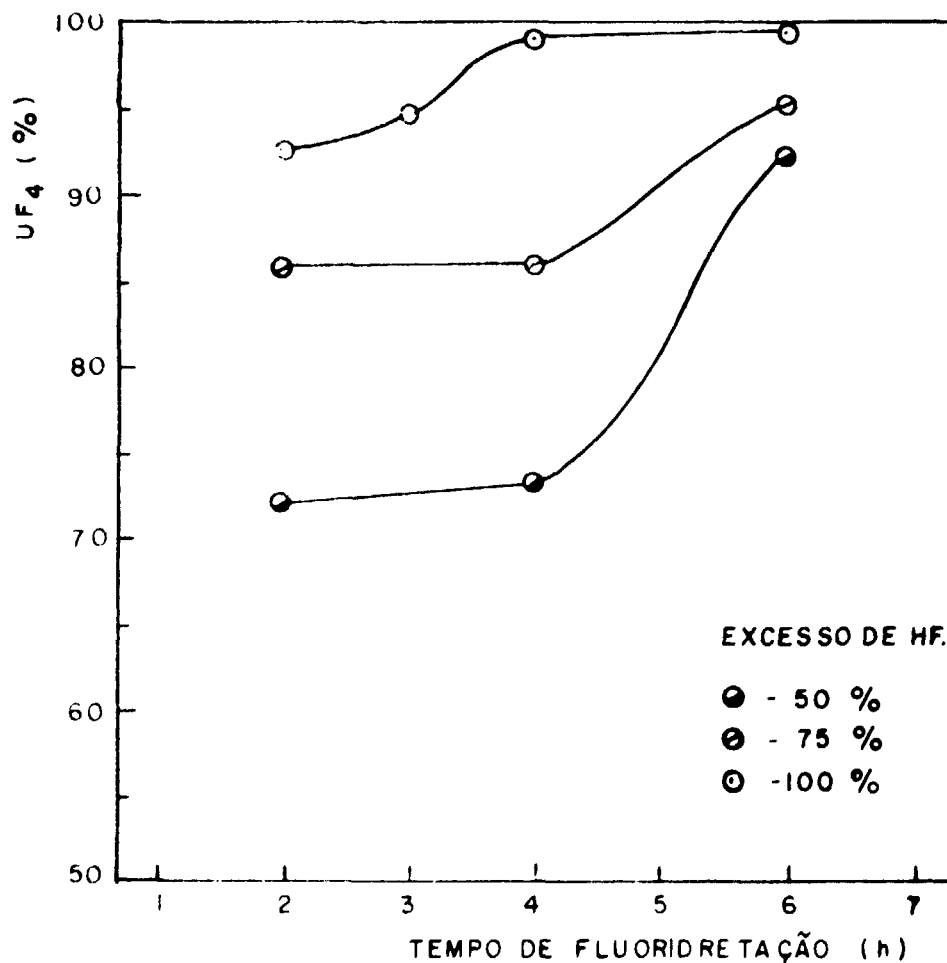


Figura 14
 Estudo do excesso de HF e tempo de fluoridretação

Tabela XVI

Condições experimentais de preparação de UF₄, com um mínimo de 99%.
Base de cálculo 1000 g de DUA.

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 ₃ (% excesso) (a)	50	50	50
Vazão de NH ₃ (l/h) (a)	50	50	40
Temperat. Fluoridret. (°C)	450	600	600
Consumo de HF (% excesso)	100	100	100
Vazão de HF (g/h)	116	116	116

(a) Referência 38

Tratando-se de uma instalação experimental de produção em pequena escala, não se cogitou da 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 XIX, praticamente define a primeira alternativa como a mais viável.

Quando esses dados forem extrapolados para a instalação semi-piloto, mesmo não havendo perfeita reprodutibilidade, ter-se-á em mãos um sistema de referência bastante significativo, de modo a permitir um estudo mais adequado.

Comparando o UF₄ obtido neste estudo em escala de laboratório com as especificações canadenses^{20,43} (Tabela XX), 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 lembrar que o DUA preparado atualmente na C.E.Q. - I.E.A., é obtido pela precipitação em soluções de nitrato de urânio por gás amônia, 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 mais homogêneo e em melhores condições. Importante também lembrar que o DUA, além de apresentar baixa área específica, quando transformado em UO₃, 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 UO₃ menos quebradiço. Essa providência, contudo, ocasionou uma diminuição na área específica do DUA, e conseqüentemente, afetando ainda mais os característicos físicos (área específica, densidade aparente) do UO₂ e do UF₄. Esse problema poderá ser solucionado assim que iniciarem as operações em regime contínuo de obtenção de DUA e de UO₃.

Tabela XVII

Condições experimentais dos processos de preparação de UF₄ executados neste trabalho,
para um mínimo de 99% de UF₄ no produto da fluoridretação.

Base de cálculo 1000 g de DUA

CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO	PROCESSOS		
	1º	2º	3º
Temperatura de Calcinação (°C)	300	300	450
Velocidade de aquecimento (°C/h)	700	700	700
Tempo total de Calcinação (min)	310	310	180
			(a)
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	80	80
			(a)
Eliminação excesso de NH ₃			
Consumo de N ₂ (litros)	40	40	40
Tempo de eliminação (min)	100	100	100
Temperat. de Fluoridretação (°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 esta computado o tempo necessário para a elevação da temperatura de Calcinação a de Redução.			
(a) - Referência 38			

Tabela XVIII

Característicos dos UF₄ preparados pelos processos selecionados neste trabalho

CARACTERÍSTICOS DOS PRODUTOS	PROCESSOS		
	1º	2º	3º
Densidade solta (g/cm ³)	1,00	1,10	1,10
Densidade batida (g/cm ³)	1,87	1,89	1,89
Massa específica (g/cm ³)	6,52	6,47	6,51
Área específica (m ² /g)	0,62	0,54	0,28
Conteúdo de urânio (%)	75,76	75,83	75,57
UF ₄ (%)	99,41	99,26	99,09
UO ₂ F ₂ (%)	0,49	0,18	0,14
I.O.A. (%)	0,10	0,56	0,77

Tabela XIX

Comparação entre os processos de preparação de UF₄ selecionados neste trabalho.

Base de cálculo 1000 g de DUA.

VARIÁVEIS OPERACIONAIS	PROCESSOS		
	1º	2º	3º
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	110	110
Consumo de água (litros)	189	189	166
Consumo de energia elétrica (kWh)	15	15	13

Tabela XX

Comparação entre as especificações canadenses^{20, 43} e os resultados obtidos na
C.E.Q. - I.E.A. para os produtos DUA, UO₂ e UF₄.

	Especificações Canadenses	C.E.Q. - I.E.A. Unidade de Laboratório
DIURANATO DE AMÔNIO (DUA) (a)		
Densidade solta (g/cm ³)	0,6	0,9
Densidade batida (g/cm ³)	1,1	1,2
Área específica (m ² /g)	21 (BET)	0,80 (BET)
Conteúdo de urânio (%)	73,8	68,98
DIÓXIDO DE URÂNIO (UO₂)		
Densidade solta (g/cm ³)	2,8	1,4 - 1,5
Densidade batida (g/cm ³)	4,1	1,5 - 1,6
Área específica (m ² /g)	5,5 (BET)	0,46 - 0,49 (Fischer)
Conteúdo de urânio (%)	87,9	80,16 - 91,85
Relação O/U	2,03 máx.	2,02 máx.
TETRAFLUORETO DE URÂNIO (UF₄)		
Densidade solta (g/cm ³)	2,2	1,0 - 1,1
Densidade batida (g/cm ³)	3,4	1,9
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 à operação N ^o 31 da Usina Piloto de Purificação de Urânio.		

III 9. Aplicação em Escala Semi piloto

III 9 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_4 em regime contínuo, utilizando a técnica de reatores de leito móvel. Era objetivo, também, produzir uma certa quantidade de UO_2 e UF_4 destinados ao enchimento dos reatores contínuos em sua carga inicial, e também UF_4 para ser enviado à 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.

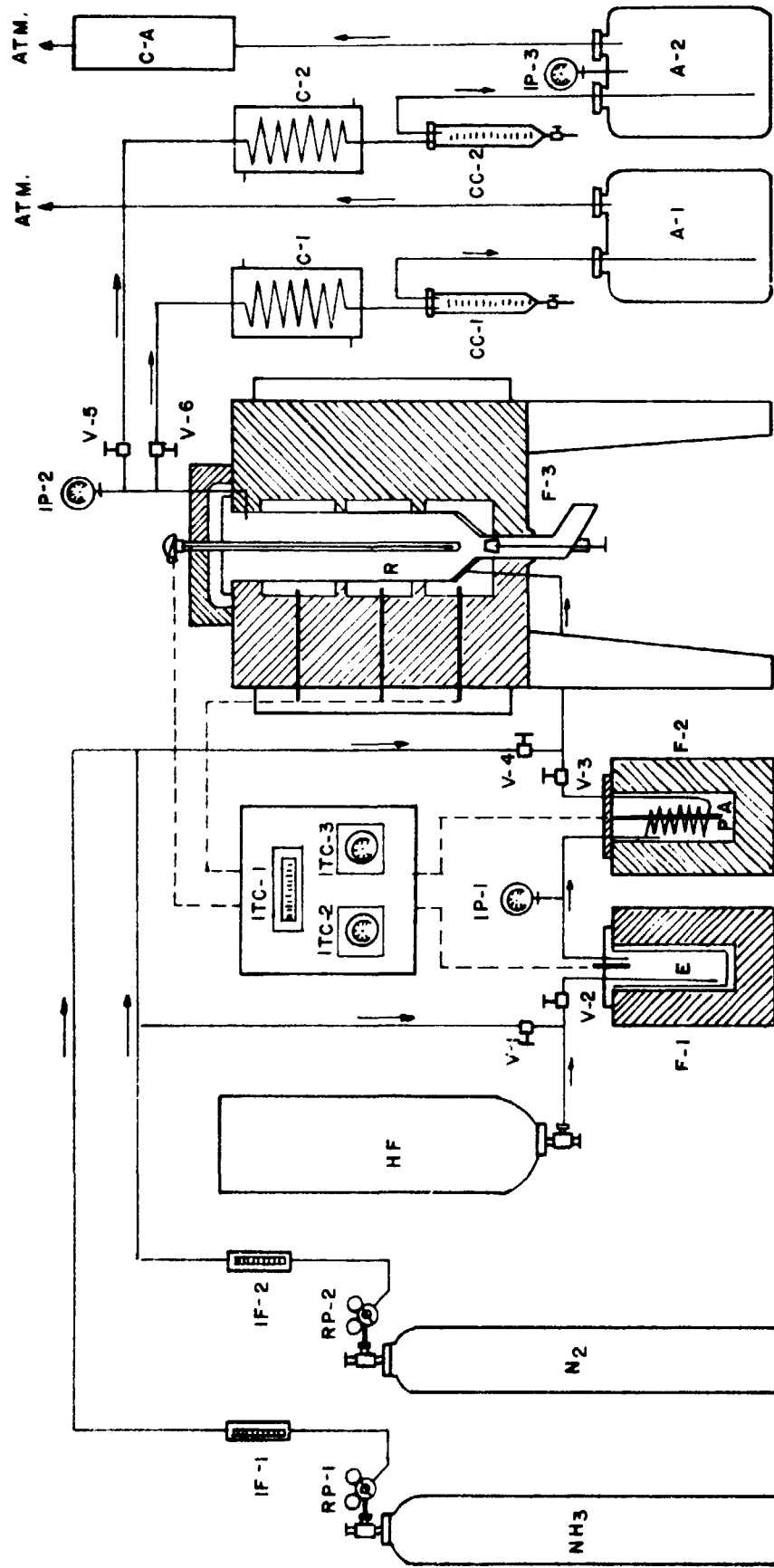
III 9 2 Instalação

A Figura 15 apresenta um fluxograma da instalação de preparação de UF_4 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 inconel dada a sua resistência à corrosão por NH_3 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 superior do reator, após retirada da tampa, e a descarga do produto final é 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_3 e de cobre para HF. A água condensada é recolhida em proveta de polipropileno, na qual se adaptou uma válvula de descarga. A absorção de NH_3 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 ROH , que tem a finalidade de reter o HF residual, que não foi neutralizado pelo hidróxido.

Toda a instalação, com exceção dos cilindros de NH_3 e de HF, está montada dentro de uma cabine construída em madeira e "plexiglass" 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 $600 m^3$ 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_3 e de HF, por medida de segurança, estão instalados na parte externa do prédio, e o de N_2 , dentro da cabine, de modo a ficar próximo do operador.



Fluxograma geral da unidade experimental semi-piloto de produção de UO_2 e UF_4

Figura 15

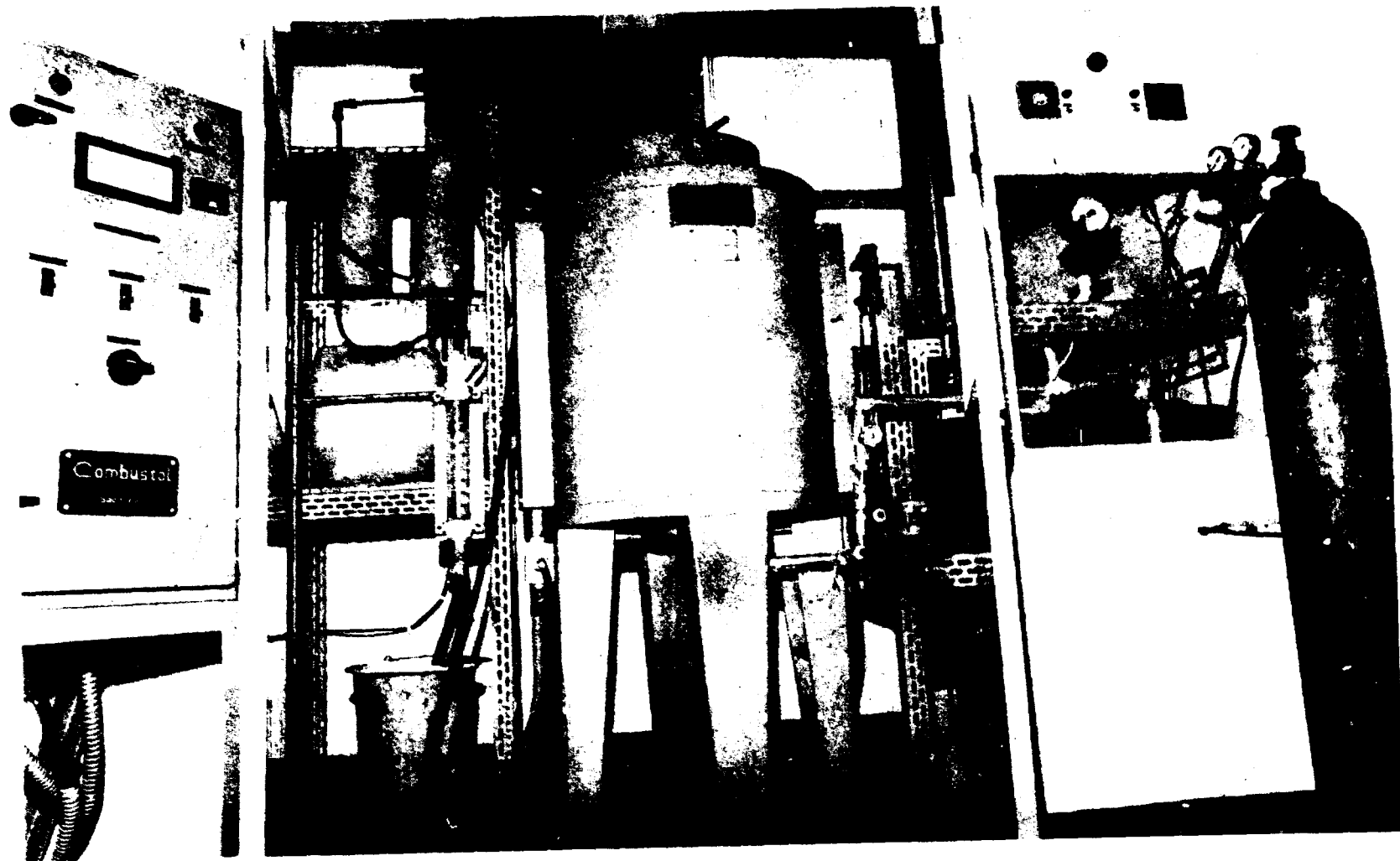


Figura 15a
Instalação semi piloto de preparação de UO_2 e UF_6 (processo descontínuo)

Fluxograma Geral da Instalação Semi-piloto

Legenda:

RP	- Redutor de Pressão	
IF	Indicador de fluxo (rotâmetro)	
IP	Indicador de pressão (monômetro)	
ITC	Indicador controlador de temperatura	
V	Válvula de agulha	
F	Forno elétrico	
E	Evaporador de HF	
PA	Pré-aquecedor de HF (despolimerizador)	
R	Reator de redução-fluoridretação	
C	Condensador	
CC	Coletor de condensado	(1) para NH ₃ (2) para HF
A	Absorvedor de gases	
CA	Coluna de absorção	
ATM	Descarga de gases para a atmosfera	

III.9.3. 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 UO₂ a 600°C, uma vez que tal esquema apresentou um menor tempo de operação, nas experiências realizadas em laboratório. Os resultados obtidos confirmaram satisfatoriamente os já verificados na etapa anterior. Obteve-se UF₄ com as seguintes especificações:

UF ₄	99,10%
UO ₂ F ₂	0,65%
UO ₂	0,25%
Densidade solta	1,1 g/cm ³
Densidade batida	2,0 g/cm ³
Área específica	0,34 m ² /g

Na Tabela XXI estão representadas as especificações canadenses^{20,43} para DUA e UF₄, com respeito às principais impurezas, e análise espectrográfica semi-quantitativa da DUA obtido na Usina Piloto de Purificação de Urânio da C.E.Q. - I.E.A., operação N^o 33, e do UF₄ correspondente, produzido na unidade semi-piloto aqui descrita.

Tabela XXI

Especificações Canadenses^{20, 43} das principais impurezas em DUA e UF₄, e análise espectrográfica semi-quantitativa de DUA e do UF₄ 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	~ 0,3
Mg		2		~ 20
Pb		1		~ 4
Cr	< 10	3	15	~ 15
Sn		10		~ 5
Al		4	70	~ 15
Ni		4	100	~ 45
Bi		2		< 1
Mo		< 6		~ 4
V	< 10	< 11		< 11
Cu		< 0,5	20	~ 50
Cd	< 0,2	< 0,3	0,2	< 0,3
Zn		< 50		< 50
P		55		< 50

IV. Conclusões

1 Este estudo mostrou que é perfeitamente viável a preparação de UF_4 , com teor mínimo de 99% por fluoridretação de UO_2 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 NH_3	80% em excesso
Temperatura de Fluoridretação	600° C
Consumo de HF	100% em excesso

3 O UF_4 obtido tem composição química adequada para sua utilização na obtenção de urânio metálico, embora apresentando densidade batida relativamente baixa (inferior a $2,0 \text{ g/cm}^3$)

4 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 UF_4 , 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. Por outro lado, demandou o estabelecimento de métodos analíticos para a análise de UF_4 e identificação de outros produtos fluorados

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_3 and its reduction with hydrogen generated by cracking ammonia gas.

The main purpose is to acquire experience 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.

RESUME

Ce travail présente une étude de préparation en laboratoire de tétrafluorure d'uranium (UF_4) par la réaction de dioxyde d'uranium (UO_2) avec HF anhydre. Le dioxyde est obtenu à partir de diuranate d'ammonium en utilisant NH_3 anhydre comme agent réducteur.

Les variables expérimentales suivantes ont été étudiées: caractéristiques de l' UO_2 (surface spécifique et relation O/U), température et température de réaction et l'excès de HF.

Les meilleures conditions d'opération ont été déterminées en rapportant les caractéristiques de l' UO_2 et l'effet de ces variables expérimentales sur les propriétés de l' UF_4 obtenu avec le rendement de la réaction.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 ABRÃO, A. et al. "An Ion Exchange Pilot Plant for the Preparation of Nuclear Pure Uranium Compounds" *Proc of the Second Interamerican Conference on Material Technology*, Mexico, 195 202 (1970).
- 2 ABRÃO, A. e J. M. FRANÇA JR., "Preparation of clear Uranyl Nitrate Solutions by Fractional Dissolution of Sodium Diuranate" *Proc of the First Interamerican Conference on Material Technology*, San Antonio, Texas, 104 107 (1968).
- 3 ABRÃO, A. e J. M. FRANÇA JR., "Usina Piloto de Purificação de Urânio por Troca Iônica em Funcionamento no Instituto de Energia Atômica", *IEA* 219 (1971)
- 4 ABRÃO, A. et al. "Precipitação Reversa do Diuranato de Amônio a partir de Soluções de Sulfato de Urânio. Descontaminação do Ion Sulfato" *IEA* 278 (1972)
- 5 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS STANDARD; "Apparent Density of Metal Powders" *ASTM B212 48* (1948)
- 6 ARAUJO, J. A. de "Estudo da Precipitação Contínua de Diuranato de Amônio para Produção de UO_2 Cerâmico" *Dissertação de Mestrado apresentada à E.P.U.S.P.* (1971)
- 7 BARD, R. J., et al. "The activation of Low Reactivity Uranium Dioxide Particles". *USAEC Report LA 1952* (1955)
- 8 BELLE, J. "Uranium Dioxide Properties and Nuclear Applications". Naval Reactors, Division of Reactor Development, USAEC, cap 2 (1961)
- 9 BLOMEKE, J. O. "Some Observations on UO_3 Slurries" *USAEC Report CF-51-11-14* (1951)
- 10 BRIGGS, G. G., et al. "Thermobalance Study of the Effects of Sodium and Potassium Contamination on the Hydrofluorination of UO_2 in Summary Technical Report for the Period April 1, 1957 to June 30, 1957" *USAEC Report NLCO-685* (1957).
- 11 BRIL, K. J., "Usina Piloto de Purificação de Urânio". *Relatorio interno da Div. Eng. Química do IEA* (1964)
- 12 BRIL, K. J., et al. "Metodos analíticos para o Controle do Processamento Químico de Urânio e Tório" *LPO 2* (1959)
- 13 BRIL, K. J., e P. KRUMHOLZ "Produção de Urânio Nuclearmente Puro. Estudo da Descontaminação do Urânio e 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).
- 14 BRIL, K. J., 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)
- 15 FEDERGRÜN, L., e A. ABRÃO "Determinação Volumétrica da Relação O/U em pastilhas de Oxidos Cerâmicos UO_{2+x} e $UO_{2+x} \cdot ThO_2$ " *IEA* 276 (1972)
- 16 FEDERGRÜN, L., e A. ABRÃO "Determinação de UO_3 , UO_2 , UO_2F_2 e UF_4 em Tetrafluoreto de Urânio" *IEA* 341 (1974).
- 17 FERRIS, L. M., and E. F. GABBARD. "Kinetics of the Thermal Decomposition of Uranyl Fluoride. I: Preliminary Results". *ORNL-2401* (1958).
- 18 FINNISTON, H. M., and J. P. HOWE "Progress in Nuclear Energy Metallurgy and Fuels". *Series V, Vol. 1*, 16 23, McGraw Hill Book Co. New York (1956)
- 19 FRANÇA JR., J. M., "Usina Piloto de Purificação de Urânio pelo Processo de Colunas Pulsadas em Operação no IEA" *IEA* 277 (1972).
- 20 GALKIN, N. P., et al. "Technology of Uranium" Cap II., Israel Program for Scientific Translation, Jerusalem (1969)

- 21 HAHN, H T. "The Mechanism of Uranium Extraction by Tributyl Phosphate" *USAEC Report HW 32626* (1954)
- 22 HARRINGTON, C D and A E Ruehle. "Uranium Production Technology" Cap. 2, D. Van Nostrand Co Inc, New Jersey (1969)
- 23 HUNTINGTON, C W, 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)
- 24 HURST, F J and D J Crouse. "Recovery of Uranium From Di (2 Ethylhexyl) Phosphoric Acid (DAPEX) Extractant with Ammonium Carbonate" *ORNL 2952* (1960)
- 25 HURST, F J and D J Crouse. "Recovery of Uranium From Amine Extractant with Ammonium Carbonate" *ORNL 3064* (1961)
- 26 INTERNATIONAL NICKEL CO Inc. "HANDBOOK OF HUNTINGTON ALLOYS" Huntington Alloys Products Division, Huntington, West Virginia
- 27 INTERNATIONAL NICKEL CO Inc "ENGINEERING PROPERTIES OF INCONEL ALLOY 600" Technical Bulletin T 7, Huntington Alloys Products Division, Huntington, West Virginia
- 28 KATZ, J J and E RABINOWITCH. "The Chemistry of Uranium" Nat Nucl Energy Series, Div. VIII, Vol 5, 373 376, McGraw Hill Book Co, Inc, New York (1951).
- 29 KRUMHOLZ, P and F GOTTDENKER. "The Uranium From Monazite" *Proc of the 1st Intern. Conf Peac Uses of At En*, 8, 126 (1955)
- 30 KRUMHOLZ, P e S BRIL. "Estudo das Condições de Precipitação e Filtrabilidade do Diuranato de Amônio Obtido por meio de Amoníaco Gasoso" *LPO 6* (1959)
- 31 KUHLMAN, C. W., "Reaction Rate of the Fluorination of Uranium Dioxide at a Continuously Increasing Temperature" *USAEC Report MCW 121* (1948)
- 32 LIMA, F W e A. ABRÃO. "Produção de Compostos de Urânio Atomicamente Puros no Instituto de Energia Atômica" *IEA 42* (1961)
- 33 LISTER, B A J and G M. GILLIES. "Progress in Nuclear Energy Process Chemistry" Series III, Vol 1, 19 35, McGraw-Hill Book Co Inc, New Yor (1956)
- 34 LISTER, B A J and R J RICHARDSON. "The Preparation of UO_3 by Thermal Decomposition of Uranyl Nitrate" *AERE C/R 1874* (1954)
- 35 MADDOX, R L and 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).
- 36 MAIN, A R. "Determination of Uranium by Reduction with Stannous Chloride". *Analytical Chemistry* 26, 1957-9 (1954)
- 37 MOORE, R L. "The Mechanism of Extraction by Tributyl Phosphate" *USAEC Report AECD 3196* (1951)
- 38 RIBAS, A G S e A ABRÃO. "Preparação de UO_2 Apropriado para Obtenção de UF_4 ". *IEA 318* (1973)
- 39 VAN IMPE, J. "Uranium and Fabrication" *Chemical Eng Progr* 50, 230-234 (1954)
- 40 VIE, J D et al. "Laboratory Studies Relating to Green Salt Quality" *MCW 1464*, 25 42 (1961)
- 41 WEISSBERGER, A "Physical Methods of Organic Chemistry" Part I, 288-289, Interscience Publishers Inc, New York, 2nd ed (1949)
- 42 WILKINSON, W D. "Uranium Metallurgy Vol I: Uranium Process Metallurgy". Cap.1, Interscience Publisher (1962)
- 43 WILLIAMS, G P L et al. "Typical Properties of Canadian Uranium Products" *Nuclear Fuel in Canada*, 16 17, AECL (1951)