

RECUPERAÇÃO DE URÂNIO EM ESCÓRIAS DE URÂNIO METÁLICO

Fornarolo, F.; Frajndlich, E.U.C.; Durazzo, M.

Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária – SP - CEP 05508-000

e-mail: ffornar@ipen.br

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Centro de Combustíveis Nucleares

RESUMO

O Centro do Combustível Nuclear do Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares - IPEN finalizou o programa de obtenção da tecnologia de desenvolvimento de combustíveis para reatores de pesquisa a base de Siliceto de Urânio (U_3Si_2) a partir de Hexafluoreto de Urânio (UF_6) com enriquecimento a 20% em peso de ^{235}U . No processo de obtenção da liga de U_3Si_2 temos como produto intermediário o urânio metálico cuja obtenção gera um teor de escórias contendo urânio. O presente trabalho mostra os resultados obtidos no processo de recuperação de urânio em lixívias de escórias de urânio metálico calcinadas. O urânio metálico é instável, pirofórico e extremamente reativo, enquanto que o U_3O_8 é um óxido estável de baixa reatividade química, o que justifica o processo de calcinação das escórias de Urânio metálico. A calcinação da escória do urânio metálico em presença de oxigênio reduz o urânio metálico a U_3O_8 . Desenvolveram-se experimentos variando-se a concentração molar nítrica, excesso de ácido por grama de urânio com relação à reação de lixiviação estequiométrica e controle de temperatura do processo de lixiviação. O rendimento de 96,0 % comprova a viabilidade do processo de recuperação das escórias de urânio metálico, adotando-se a calcinação prévia dessas escórias em meio nítrico com baixa concentração ácida e baixa temperatura de lixiviação.

Palavras-chave: escória, recuperação de urânio, elemento combustível, urânio.

INTRODUÇÃO

No IPEN/cnen-sp são produzidos, processados e distribuídos radioisótopos, radiofármacos, substâncias marcadas e outros insumos usados em medicina nuclear que hoje atingem cerca de 360 clínicas, hospitais e universidades em todo Brasil, permitindo o atendimento de aproximadamente 1.000.000 pacientes por ano, número que vem crescendo a taxa superior a 20% ao ano.

Considerando-se a importância social e estratégica da produção de radiofármacos no país e o contínuo crescimento de dispêndios na importação dos radioisótopos necessários para atender a essa produção, o Governo Federal, através da Secretaria de Assuntos Estratégicos e da Comissão Nacional de Energia Nuclear, decidiu recentemente de maneira incisiva investir nessa área, principalmente no IPEN/cnen-sp. Como consequência, em 1995 um importante e significativo aporte de recurso financeiro permitiram iniciar reformas substanciais nos laboratórios e na instalação de produção de radiofármacos, assim como no reator nuclear de pesquisas IEA-R1, IPEN/cnen-sp.

O processo mais conhecido para obtenção do radioisótopo molibdênio-99, usado para a produção dos geradores de tecnécio-99m, utiliza a irradiação de alvos de urânio altamente enriquecido no isótopo urânio-235 em reatores nucleares. O molibdênio-99 produzido na irradiação pela fissão do urânio-235, é posteriormente separado através de processos químicos complexos. A decisão de se aumentar à potência do reator IEA-R1 de 2 para 5 MW e de se alterar o ritmo de operação para 100 horas contínuas por semana, criou condições para produção de importante impacto social, a do molibdênio-99, matéria-prima para a obtenção do tecnécio-99m.

O aumento da potência do reator IEA-R1 de 2 para 5 MW, bem como de seu regime operacional necessários à viabilização deste programa, implicaram na necessidade de ampliação da atual capacidade de produção de elementos combustíveis decorrente do aumento do consumo do reator sob estas novas condições operacionais. Durante muitos anos, o IPEN/cnen-sp trabalhou no desenvolvimento do processo de fabricação de elementos combustíveis usados internacionalmente em reatores de pesquisas, visando à nacionalização da sua produção para utilização no seu reator IEA-R1. Desde sua inauguração e durante quase três décadas, ao longo de uma época de incertezas quanto ao mercado de materiais nucleares, o reator IEA-R1 dependeu totalmente da importação dos

elementos combustíveis necessários para sua operação, fornecidos durante este período pela GENERAL ATOMICS americana (93 % em ^{235}U) e NUKEM (20 % em ^{235}U) alemã.

Este contexto determinou a necessidade de implantação de uma nova unidade de produção no Centro do Combustível Nuclear-CCN, planejada para utilizar tanto os pós de óxido de urânio (U_3O_8) como os de siliceto de urânio (U_3Si_2) na fabricação dos elementos combustíveis mencionados anteriormente permitindo flexibilidade na produção de combustíveis à base de U_3O_8 e U_3Si_2 .

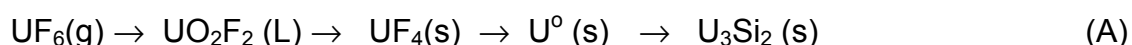
O Centro do Combustível Nuclear - CCN do IPEN/cnen-sp finalizou o programa de desenvolvimento da tecnologia de obtenção de combustíveis para reatores de pesquisa a base de U_3Si_2 a partir de hexafluoreto de urânio (UF_6) com enriquecimento a 20% em peso de U^{235} .

No processo de obtenção da liga de U_3Si_2 temos como produto intermediário o urânio metálico (U^0) cuja obtenção gera um teor de escórias contendo urânio.

O presente trabalho mostra os resultados obtidos no processo de recuperação de urânio em lixívias de escórias de U^0 calcinadas sendo posteriormente retornado ao processo produtivo de obtenção de U_3Si_2 .

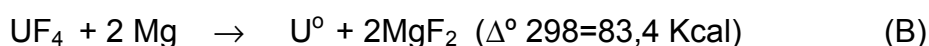
MATERIAIS E MÉTODOS

A linha de obtenção de combustíveis para reatores de pesquisa a base de U_3Si_2 adotada pelo CCN é representada pela equação:



Esta equação descreve a hidrólise do UF_6 , obtenção do UF_4 por precipitação via cloreto estanoso (SnCl_2) e ácido fluorídrico (HF), redução do tetrafluoreto de urânio (UF_4) a U^0 por magnesioterapia em forno de redução e finalizando a obtenção da liga de U_3Si_2 em forno de indução a vácuo.

Neste processo gera-se uma escória que apresenta na sua composição elementos como: Fluoreto de magnésio (MgF_2), U^0 , fluoretos, óxidos de magnésio (MgO), UF_4 e urânio na forma de óxidos como UO_2 , U_3O_8 , conforme reação abaixo:



onde, MgF_2 , representa na equação como a escória gerada.

A matéria-prima utilizada neste trabalho foi à escória gerada desde processo. A TAB. I apresenta as principais características químicas da escória de urânio metálico.

Com o objetivo de recuperarmos a maior quantidade de urânio presente na escória utilizamos um processo de tratamento térmico fazendo uso de um forno de calcinação resistivo, marca FEL com potência de 10,5 kW aplicando-se diferentes temperaturas e tempo de calcinação.

Após a calcinação realizou-se a redução granulométrica (moagem) objetivando-se a diminuição do tamanho das partículas do U^0 calcinado, aumentando-se assim a superfície específica do material, proporcionando uma melhor velocidade de reação na etapa posterior, de lixiviação. A moagem é uma etapa importante na recuperação de urânio da escória. Fez-se o uso um moinho de roletes, modelo Te500/2, marca Tecnal, bolas de alumina. Vaso com dimensões de 30cm de altura x 20 cm de diâmetro, capacidade de 10Litros e velocidade de rotação: 0 – 300 rpm.

TABELA I – Característica química da escória de U^0

Composição	Teor (%)
U	44,9%
F	24,9%
S	0,01%
Impurezas metálicas	Teor ($\mu g.g^{-1}$)
Ca	8800,0
Si	5000,0
Mg	4000,0
Al	1200,0
Sn	1200,0
Fe	476,5
Ba	164,7
Mn	74,9
Pb	60,1
Cu	27,4
Zn	15,6
Ni	5,6
Cr	4,6
Mo	<3,0
Co	<0,4
Li	0,6
V	0,4
Cd	<0,1

Após a moagem e classificação da escória, iniciou-se a operação da lixívia nítrica da escória. Adicionou-se ao reator de lixiviação parte da solução de HNO_3 com a relação de $0,025 \text{ moles HNO}_3 \cdot \text{urânio g}^{-1}$ e em seguida alimentou-se lentamente a escória de urânio metálico e o restante da solução de HNO_3 . Este processo foi conduzido por 12 horas, com o controle rigoroso da temperatura de reação $40^\circ\text{--}50^\circ\text{C}$ e agitação constante de 300 rpm, obtendo-se uma solução de nitrato de urânio impuro ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$). A solução de ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$) obtida foi filtrado a vácuo e encaminhada para o tratamento e purificação com solvente orgânico, tributilfosfato diluído com isoparafina 30% (v/v),

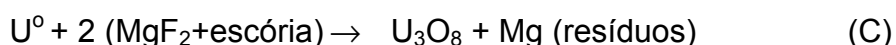
Após a purificação da solução de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, reagem-se esta com amônia gasosa e obtém-se um precipitado de diuranato de amônio (DUA) que é encaminhado a um forno de calcinação a 600°C por um período de três horas para a formação do óxido de urânio (U_3O_8).

O U_3O_8 é transformado em tetrafluoreto de urânio (UF_4) pela reação com o cloreto estanoso (SnCl_2) e ácido fluorídrico (HF) em um reator de precipitação de UF_4 .

O UF_4 é tratado com gás argônio em um forno a 400°C para a retirada da água de cristalização e finalmente retorna ao Laboratório de Ligas Especiais do CCN visando à obtenção do U^0 e U_3Si_2 em fornos de redução e indução respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O urânio metálico é instável, pirofórico e extremamente reativo e escórias com porcentagem de urânio a partir de 70% estão sujeitas à combustão espontânea^(2, 3), enquanto que o U_3O_8 é um óxido estável de baixa reatividade química, o que justifica o processo de calcinação das escórias de U^0 . Experimentos de calcinação foram desenvolvidos no CCN, e observou-se uma calcinação homogênea da escória em forno de calcinação a 600°C por um período de 3 horas, a equação de calcinação do U^0 é apresentada conforme abaixo:



A calcinação da escória do urânio metálico em presença de oxigênio reduz o urânio presente na escória a U_3O_8 . A escória calcinada foi caracterizada recorrendo - se ao uso de técnicas de difração de raios x apresentada na FIG. 1.

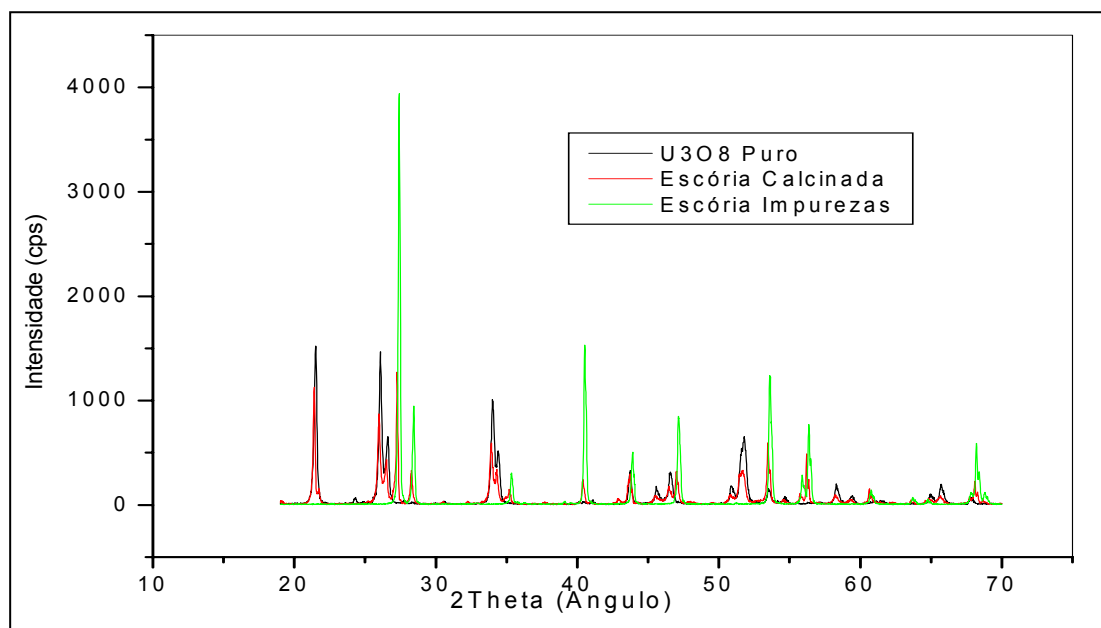


FIGURA 1 - Difratoogramas de raios X comparativos da escória calcinada, padrão de U_3O_8 e impurezas extraídas da escória.

Por meio da técnica de difração de raios X foi possível caracterizar a amostra de escória calcinada como U_3O_8 impuro (linha vermelha). Isto foi observado fazendo através do uso de difratogramas de um padrão de U_3O_8 (linha preta) e das impurezas geradas (linha verde) do processo final de lixiviação de urânio da escória calcinada.

O procedimento para determinar a granulometria da escória do U^0 utilizado foi o da metodologia de peso constante, onde se pesa uma massa conhecida de escória e faz-se a alimentação dessa massa em um agitador de peneiras, com as peneiras selecionadas e previamente pesadas.

Alimenta-se a massa de escória na primeira bandeja e procede-se a cada 30 minutos a pesagem de cada bandeja até o peso constante.

O cálculo da porcentagem é expresso conforme a formulo abaixo:

$$\% = \frac{(\text{Peso da bandeja} + \text{Peso do material}) - \text{Peso da bandeja}}{\text{Peso do material adicionado no início}} \times 100 \quad (D)$$

As partículas de urânio classificadas com tamanhos entre 200 – 100 mesh e menores que 100 mesh foram homogeneizadas em um único lote e separadas em porções de 300 gramas de urânio para os experimentos de lixiviação.

Tabela II: Distribuição granulométrica obtida:

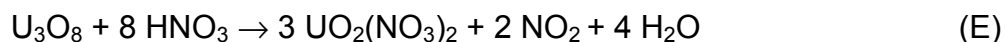
Peneira (mesh)	Massa Urânio (g)	(%)
> 42	564,50	16,09
60 – 42	26,70	0,76
100 – 60	80,20	2,28
200 – 100	1321,40	27,67
<200	1515,80	43,20
TOTAIS	3508,60	100%

Verificaram-se resultados na classificação granulométrica do urânio calcinado de até 90% de partículas na faixa de 200-100 mesh, quando a moagem é realizada a 300 rpm por um período de 8 horas.

Como preparativo para os experimentos de lixiviação, procedeu-se a classificação da escória de U^o calcinada conforme abaixo:

- Massa da escória (g): 2837,20
- Urânio total (%): 31,1
- Calcinação: 600 °C /3 horas

A principal reação química da lixívia nítrica na escoria calcinada é representada pela equação:



De acordo com a equação estequiométrica acima, o consumo de ácido nítrico é de 0,011 moles. g⁻¹ U. Verificou-se que o consumo em ácido nítrico necessário foi maior do que o estequiométrico devido à presença na escória, de fluoretos como o MgF₂ e CaF₂ insolúveis ou pouco solúvel assim como outros constituintes solúveis da escória na forma de MgO. Visando garantir uma lixiviação completa do U₃O₈ presente na escória calcinada assim como obter uma solução de UO₂(NO₃)₂

adequada para a etapa posterior do processo ajustou-se o consumo de ácido nítrico para $0,025 \text{ mol.g}^{-1} \text{ U}$, o que implica em um excesso de 120% de ácido nítrico.

A etapa seguinte do processo consiste de uma etapa de purificação do nitrato de urânio gerado na lixívia fazendo o uso da técnica de extração por solventes. É conveniente que a recuperação do urânio leve a transformação de um composto de urânio que viabilize o reuso deste material recuperado a linha produtiva de fabricação de elemento combustível adotada no CCN.

A dissolução da escória ($\text{U}^{\circ} - \text{MgF}_2$) e/ou U_3O_8 (escória calcinada) com HNO_3 , resulta em uma solução de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, um composto largamente utilizado como matéria-prima no ciclo do combustível e nos processos utilizados no CCN.

A lixívia efetuada em baixa temperatura (45°C) e baixa concentração nítrica (1-3 molares) favorece com que os fluoretos de magnésio e cálcio sejam pouco solúveis assim como reduzem o efeito de corrosão causado pelo íon fluoreto garantindo uma lixiviação estável e segura sob o ponto de vista operacional ^(1, 2, 3,4).

Foram realizados experimentos para avaliar a melhor condição operacional quanto à moagem, classificação granulométrica da escória, tempo de lixívia, temperatura de reação, relação molar $\text{HNO}_3 \cdot \text{g}^{-1}\text{U}$, conforme apresentado na TAB.IV, assim como os equipamentos e acessórios utilizados nas operações de lixiviação.

Os parâmetros fixos e variáveis adotados nestes ensaios consistem em:

(a) Parâmetros Fixos

- Calcinação da escória de urânio- 600°C /3 h
- Moagem: moinho de rolete - bolas de alumina
 - rotação: 300rpm
 - tempo: 3 horas
- Granulometria da escória: 100 – 200 mesh
- Massa de escória: 300g
- Urânio total (%): 31,1
- Reator: 6L
- Impulsor de mistura: tipo turbina de palhetas inclinadas (45%)
- Relação do Impulsor de mistura (agitador) com relação ao diâmetro do reator: 0,6.
- Rotação do agitador de mistura: 300 rpm.
- Relação molar $\text{HNO}_3 \cdot \text{g}^{-1} \text{ U}$: 0,025 (120% de excesso de HNO_3).

- Tempo de lixiviação: 12 horas.

(b) Parâmetros variáveis

- Temperatura de lixiviação: 25° - 45°C.
- Concentração de HNO₃: 1 - 3 molar

No decorrer dos experimentos foram retiradas e analisadas amostras da solução lixiviada - UO₂(NO₃)₂ impuro, para a determinação acidez livre da lixívia, rendimento da lixívia (%) e concentração do teor de fluoreto na solução, conforme apresentado na TAB. IV.

Tabela IV: Resultados obtidos na lixívia da escória.

ENSAIO	TEMPERATURA (°C)	HNO ₃ (M)	Relação Molar HNO ₃ .g ⁻¹ U	Rendimento (%)	Fluoreto (g.L ⁻¹)	Acidez Livre (M)
A	25	1,0	0,025	52,65	0,002	1,00
B		3,0	0,025	77,20	0,002	1,00
C	45	1,0	0,025	95,92	0,002	1,00
D		3,0	0,025	94,80	0,006	1,00

Tempo de lixiviação: 12h

Observando-se os resultados apresentados na TAB.IV constata-se que o uso de uma lixiviação com HNO₃ 1M e relação molar HNO₃.g⁻¹ U de 0,025 em uma temperatura de 45°C por um período de 12horas, obteve-se um rendimento médio de 96% de urânio extraído em uma solução de UO₂(NO₃)₂ impuro com teor de fluoreto de 0,002g.L⁻¹.

A dissolução nítrica da escória gerada no processo de obtenção de U^o com relação molar HNO₃.g⁻¹ U de 0,025, resulta uma solução de UO₂(NO₃)₂ impuro com estando adequadamente em condições de ser utilizada diretamente na alimentação do sistema de purificação do urânio por extração com solvente.

CONCLUSÃO

Neste trabalho foi verificado que a escória gerada do processo de obtenção de urânio metálico deve ser calcinada antes do processo de lixiviação, visto que o urânio total presente na escória encontra-se em diversas formas. Com a calcinação foi observado que todo o urânio presente foi transformado em U_3O_8 , composto extremamente estável e de fácil dissolução em meio nítrico.

A moagem do urânio calcinado realizado a 300 rpm por um período de 8 horas, resulta em 90% de partículas na faixa de 200-100 mesh.

A análise do urânio total residual contido nas impurezas da escória após o processo de lixívia apresentou um valor de 0,2%, o que representa 0,3 gU/300g escória.

O rendimento de 96 % comprova a viabilidade do processo de recuperação das escórias de urânio metálico, adotando-se a calcinação prévia dessas escórias em meio nítrico com baixa concentração ácida e baixa temperatura de lixiviação.

A FIG.3 apresenta o diagrama de blocos do processo de recuperação de urânio presente em escórias de urânio metálico adotado na fabricação de elemento combustível a base de U_3Si_2 -Al para o reator de pesquisa IEA-R1 do IPEN/cnen-sp.

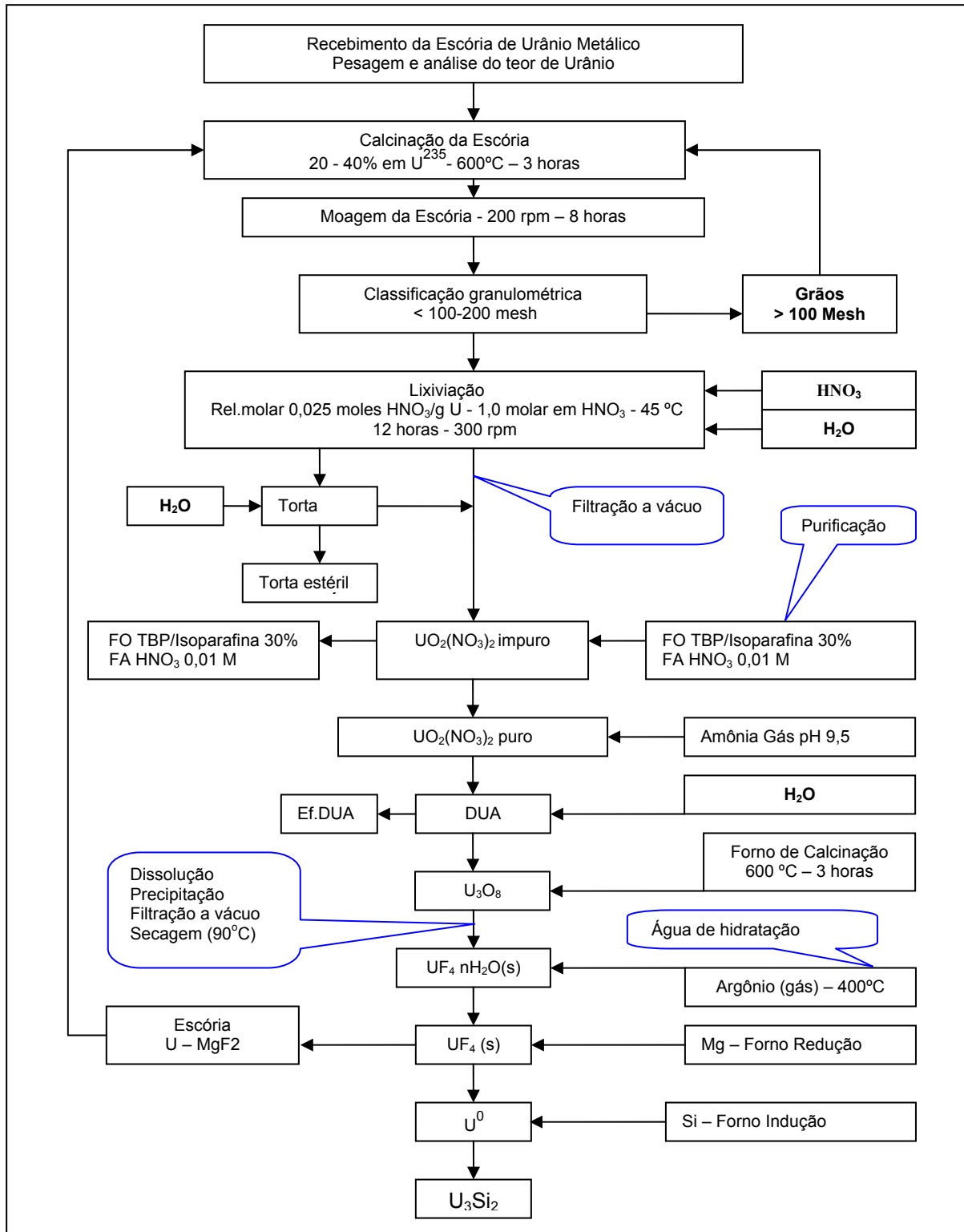


FIGURA 3 – Diagrama de blocos do processo de recuperação de urânio em escórias de urânio metálico.

REFERÊNCIAS:

1. Ferreto, H.F.R. Nova metodologia para o estudo da recuperação do urânio nas escórias provenientes da produção do urânio metálico.

2. Otero, A.R.R., Calvo, G.M., Menéndez, J.M., Recuperação de Urânio em escórias de calcioterma y magnesioterma, *Energia Nuclear*, 21(108) 268-274, 1977.
3. Otero, A.R., Vilaseca. F.R., Calvo, G.M., Menéndez, J.M., Disolución de urânio em escorias de calcioterma, junta de Energia Nuclear, Madrid 1976, J.E.N.348.
4. Oliveira, F.B.V., Frajndlich, E.U.C., Durazzo, M., Cinética da Remoção de Urânio das Escórias do Processo de obtenção do Urânio Metálico, presented in the VII CGEN, Belo Horizonte, 1999.

URANIUM RECOVERY FROM SLAGS OF METALLIC URANIUM

ABSTRACT

The Center of the Nuclear Fuel of the Institute of Nuclear Energy Research - IPEN finished the program of attainment of fuel development for research reactors the base of Uranium Scilicet (U_3Si_2) from Hexafluoride of Uranium (UF_6) with enrichment 20% in weight of ^{235}U . In the process of attainment of the league of U_3Si_2 we have as Uranium intermediate product the metallic one whose attainment generates a slag contend Uranium. The present work shows the results gotten in the process of recovery of Uranium in slags of calcined slags of Uranium metallic. Uranium the metallic one is unstable, pyrophoricity and extremely reactive, whereas the U_3O_8 is a steady oxide of low chemical reactivity, what it justifies the process of calcination of slags of Uranium metallic. The calcination of the Uranium slag of the metallic one in oxygen presence reduces Uranium metallic the U_3O_8 . Experiments had been developed varying it of acid for Uranium control and excess, nitric molar concentration gram with regard to the stoichiometric leaching reaction of temperature of the leaching process. The 96,0% income proves the viability of the recovery process of slags of Uranium metallic, adopting it previous calcination of these slags in nitric way with low acid concentration and low temperature of leaching.

Keywords: scrap recovery, uranium recovery, fuel element