

## DESARROLLO DE PROCESOS DE RECUPERACIÓN DE URANIO LEU

F. Valdés <sup>(1)</sup>, H. Contreras <sup>(1)</sup>, P. Fleming <sup>(2)</sup>, A. Garrao <sup>(1)</sup>, P. Rojas <sup>(1)</sup>

(1) Sección Combustibles Nucleares, Comisión Chilena de Energía Nuclear, CHILE.

(2) Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Santiago de Chile, CHILE.

E-mail (autor de contacto): [fvaldes@cchen.cl](mailto:fvaldes@cchen.cl)

### RESUMEN

*En este trabajo se presenta el desarrollo, a nivel de laboratorio, de varios procesos químicos y metalúrgicos, cuyo objetivo es recuperar el uranio desde residuos y materiales de descarte generados en la transformación de UF<sub>6</sub> a U metal y en la fabricación de elementos combustibles tipo MTR (Material Testing Reactor). En ambos procesos se utilizó uranio tipo LEU (Low Enrichment Uranium) que en total contienen unos 11,5 Kg de U de bajo enriquecimiento, distribuidos en:*

- Soluciones provenientes de la producción de UF<sub>4</sub> (producto intermedio) y escorias originadas en la obtención de uranio metal.
- Compactos y placas combustibles en condición “no conforme” y scrap, generados en la fabricación de elementos combustibles.

*Los procesos desarrollados han logrado una recuperación del material fisible por sobre el 94 %, y convergen a un solo producto final, una solución de nitrato de uranilo, que en una etapa posterior deberá ser purificada a grado nuclear por extracción por solventes, SX, y finalmente transformada a uranio metálico.*

*Junto con el importante factor económico, también se debe considerar la conveniencia de cerrar el ciclo Conversión-Fabricación-Recuperación, como un plus al desarrollo tecnológico del Ciclo del Combustible, tema de gran relevancia para la CCHEN y para el país en lo referente a independencia tecnológica.*

**Tópico 1:** Metalurgia Extractiva

**Palabras clave:** (Uranio, Recuperación, Conversión, Metalurgia).

### 1. INTRODUCCIÓN

En la última década en la CCHEN se desarrollaron dos actividades enmarcadas en el Ciclo del Combustible del Uranio, para reactores de investigación, éstas son Fabricación de Elementos Combustibles para el Reactor RECH-1 y Conversión de UF<sub>6</sub> a U metal, procesos que emplearon uranio enriquecido en U<sup>235</sup> al 19, 75 %. Estos procesos dejaron materiales de descarte y residuos con algún contenido de uranio enriquecido que es conveniente recuperar. El proceso de Conversión generó los materiales, concentraciones y contenidos de uranio indicados en la Tabla N° 1.

**Tabla 1.** Materiales generados en la Conversión desde UF<sub>6</sub> a U metal

Subproducto	Cantidad (l)	Concentración (mg U/l)	U contenido (g)
Sobrenadante	1.320	540	713
Alcohol de lavado (*)	270	359	97
Solución de lavado 1% HCl (*)	835	202	168
Escoria	34 Kg	≈15 %	5.200
<b>Total</b>			<b>6.178</b>

Por su parte la Fabricación de Elementos Combustibles produjo otros materiales indicados a continuación:

**Tabla 2.** Materiales generados en la Fabricación de Elementos Combustibles

Material	Cantidad	Uranio contenido (g)
Compactos no conformes (*)	1	72
Compactos para END (*)	1	72
Placas no conformes	25	1776
Placas para END	9	545
Scrap (*)		2737
<b>Total [ g ]</b>		<b>5.202</b>

El contenido total de uranio en ambos materiales, 11.380 g, representa un valor como uranio metálico de aproximadamente unos US\$ 230.000 y es la cantidad contenida en unos 8 Elementos Combustibles. En este trabajo no se incluye el estudio de los materiales indicados con (\*).

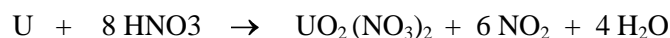
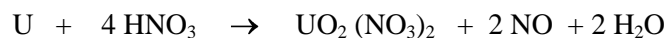
Debido a que cada uno de estos materiales se generó en procesos distintos, c/u requirió un tratamiento específico diferente. Se pretende que el producto final para cada material sea el mismo, es decir que converjan a una solución de nitrato de uranio impura que posteriormente será purificada por extracción por solventes.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1 Tratamiento de escoria

En la reacción de  $UF_4$  con Mg en polvo se produce U metal y  $MgF_2$  (escoria), material que contiene alrededor de un 15 %p de uranio, atrapado por una separación incompleta de las fases U y escoria. Para la liberación de las partículas de interés, la escoria se molió a un tamaño aproximado de 500  $\mu m$  y luego se sometió a lixiviación. El ataque se realizó con  $HNO_3$  2M en un vaso precipitado de 400 ml, el cual se encuentra parcialmente sumergido dentro de un baño termostático, considerando como variables la temperatura y el tiempo de ataque. Transcurrido el tiempo predeterminado de lixiviación, la separación sólido-líquido se llevó a cabo filtrando al vacío la pulpa atacada.

Puesto que en la escoria el uranio se encuentra principalmente en forma metálica, su disolución con ácido nítrico puede transcurrir según las siguientes reacciones:



De acuerdo a dichas reacciones los consumos estequiométricos de nítrico son 0,0168 y 0,0336 mol/g U. En la realidad es mucho mayor debido, a que el ácido disuelve además, otros compuestos que forman parte de la escoria, recomendándose<sup>[1]</sup> un mínimo de 0,07 mol $HNO_3$ /gU, para una disolución eficiente.

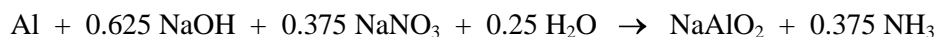
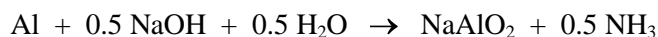
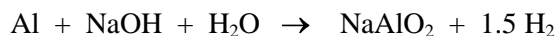
Se tomaron aproximadamente 30 g por muestra de escoria (3 a 4 g de U), los que se agregaban una vez que la solución nítrica se encontraba a la temperatura requerida (aproximadamente 110 – 120 ml de solución 2M), iniciándose la agitación. Para minimizar las pérdidas de solución por evaporación, se cubría el vaso durante la reacción.

Una vez transcurrido el ataque, se procedía a la filtración de la pulpa midiendo la cantidad de líquido filtrado, y luego lavando la torta de estéril con agua destilada a 60°C. Para determinar los

contenidos de uranio, magnesio, calcio, hierro, fluoruros y acidez, se tomaron muestras de líquido filtrado, aguas de lavado y estéril.

## 2.2 Tratamiento de placas combustibles

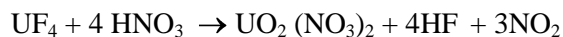
Las placas combustibles están constituidas por un revestimiento estructural de Al-6061, cuyo núcleo está formado por una mezcla de polvos de  $U_3Si_2$  y Al. Para recuperar el uranio contenido, es necesario primero separar el Al, para ello se disolvió esta aleación con una solución caliente de NaOH y  $NaNO_3$ <sup>[2]</sup>, este último adicionado para minimizar la emisión de  $H_2$  y  $NH_3$ , según se observa a continuación.



En las experiencias se utilizaron trozos de placas de aproximadamente 30 g, correspondientes a unos 10 a 12 g de siliciuro de uranio (8 a 11 g de U). Las variables a estudiar en la reacción fueron la concentración y el exceso de NaOH y ésta, se llevaba a cabo en un vaso precipitado de vidrio de 5 l sobre una placa calefactora. Una vez disuelto el aluminio, se filtraba el  $U_3Si_2$ , que es insoluble en la solución básica, posteriormente se lavaba el sólido con agua destilada caliente a 90°C, para luego secarlo en una estufa. Se analizaron los contenidos de Al, Na, Si y U en las soluciones filtradas, de lavado y en el  $U_3Si_2$  obtenido.

El siliciuro de uranio presenta dificultades para ser disuelto completamente por  $HNO_3$ , por tanto debe ser convertido a  $UF_4$  empleando  $HF$ <sup>[2]</sup>, que disuelve al silicio y reacciona con el uranio tetravalente para formar la “sal verde”. La reacción se llevaba a cabo en un vaso precipitado de aproximadamente 350 ml, el cual se mantenía en un manto calefactor. Se emplearon concentraciones de HF de 5, 15 y 40 %, variando los excesos. El  $U_3Si_2$ , entre 10 y 13 g aproximadamente, se agregaba a la solución fluorhídrica una vez que la temperatura alcanzaba los 60 °C, agitando permanentemente. Concluida la reacción se procedía a filtrar y lavar el  $UF_4$  con agua destilada caliente (80-90 °C), para finalmente, analizar los contenidos de Al, Na, Si y U en la solución filtrada, de lavado y en el  $UF_4$  obtenido.

La siguiente etapa del proceso es la disolución del  $UF_4$  mediante ataque con  $HNO_3$  para obtener una solución de nitrato de uranio impuro, la que posteriormente será purificada por extracción por solventes, SX. Las concentraciones de  $HNO_3$  usadas fueron 3 y 1 M, variando los excesos. La solución, contenida en un vaso precipitado, se calentaba hasta 60 °C, luego se agregaba el  $UF_4$  dando comienzo a la reacción<sup>[3]</sup>:



Una vez completada la disolución del sólido, la solución resultante era filtrada, debido a la precipitación de una pequeña cantidad de una “sal blanca” insoluble. La solución obtenida era analizada por U, Al, Na y Si.

### 2.3 Tratamiento de solución sobrenadante proveniente de la precipitación de UF<sub>4</sub>

Para esta solución (540 mgU/l) el tratamiento consistió en reducción de volumen para aumentar la concentración de uranio y también para proceder, al final del tratamiento, a un cambio a medio nítrico.

La solución llamada sobrenadante correspondía al producto soluble de la siguiente reacción:



Puesto que el UF<sub>4</sub> hidratado se retiraba por filtración, quedaba una solución de SnCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> con alto contenido de HF para la cual se estudiaron tres vías:

- Neutralización del HF mediante la adición de NaOH en escamas o en solución 3M
- Eliminación de HF por evaporación a sequedad
- Eliminación del HF por evaporación a estado pastoso

En el primer caso la violencia de la reacción descartó su aplicación tanto en sólido como en solución diluida. En el segundo caso se evaporó un litro de solución sobrenadante, 19,5 gSn/lit, a sequedad, se molió el sólido obtenido; 23,8 g; a un tamaño bajo 300 μm y se lixivió con HNO<sub>3</sub> concentrado, 65% en volumen, a una temperatura entre 60 y 70 °C, durante 15 min con agitación y a continuación se filtró, lavó y secó a 100 °C por 5 h.

En el tercer caso, también mediante calor, se redujo desde 3 l a 300 ml, quedando en condición pastoso, luego de lo cual se adicionó HNO<sub>3</sub> 3M para cambiar de medio y filtrando la solución para separar los insolubles.

Para ambos casos se realizó una prueba preliminar de SX, con una relación O/A = 1, contactando por 15 min, 25 ml de solución con un orgánico compuesto por 30 % TBP y 70 % Kerosene, cuya finalidad era verificar la factibilidad de aplicar SX a una solución con una alta concentración de Sn (19,5 gSn/l) y una alta cantidad remanente de HF. Luego, se tomó muestra de la fase acuosa y se analizó por uranio en los dos tipos de solución.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Escoria

La primera experiencia se realizó utilizando escoria que contiene uranio natural, debido al costo del LEU siguiendo las condiciones mencionadas por la bibliografía<sup>[4,5]</sup>, estas son:

Concentración del ácido nítrico: 2M

Temperatura: 40°C

Tiempo de ataque: 6 h

Cantidad de ácido: 0.07 mol de HNO<sub>3</sub>/g U

Debido a que la escoria estuvo almacenada por varios años, pudo haber cambiado sus características químicas por efecto de la oxidación u otros factores, se decidió realizar una prueba utilizando la escoria LEU, para verificar si el comportamiento era el mismo. Los resultados fueron los siguientes:

**Tabla 3.** Experiencias preliminares

Experiencia	U	Rendimiento (%)
1	Natural	90.6
2	LEU	78.23

Esta diferencia en los rendimientos, se explica en la oxidación del uranio metal contenido en la escoria natural (verificado por DRX), siendo estos más solubles que el metal, por lo que se decidió continuar usando la escoria LEU. Para mejorar la recuperación de U de la escoria LEU, las variables a modificar fueron cantidad de ácido, temperatura y tiempo de ataque, por lo que se

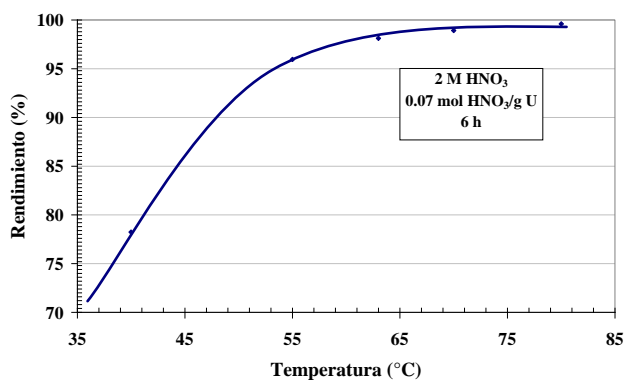
evaluó el consumo de ácido en la experiencia 2, revelando que se consumió 42.2% de la cantidad agregada. Resulta evidente que el bajo rendimiento no está relacionado con las cantidades de ácido, por lo que las variables a estudiar se redujeron a temperatura y tiempo.

Se decidió comenzar estudiando la influencia de la temperatura sobre la recuperación de U, para esto se fijó el tiempo en 6 h, se mantuvo la concentración y cantidad de  $\text{HNO}_3$  a 55, 63, 70 y 80°C. Los resultados fueron los siguientes:

**Tabla 4.** Resultados de lixiviación de escorias LEU (6 h) a temperatura variable

Experiencia	Temperatura (°C)	Rendimiento (%)
2	40	78.23
3	55	95.95
4	63	98.92
5	70	98.12
6	80	99.60

Luego, para visualizar la influencia de la temperatura en el rendimiento, se construyó un gráfico con los datos de la Tabla 4.

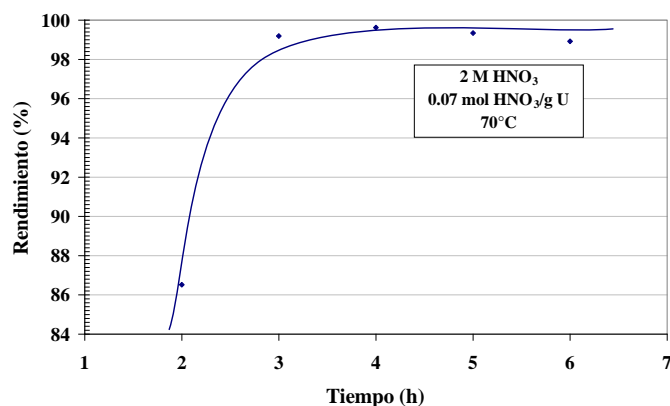


**Figura 1.** Efectos de la temperatura sobre la recuperación de uranio

La gráfica obtenida muestra el comportamiento esperado de la operación, alcanzando un máximo sobre los 65 °C. Una vez determinado el rango de temperatura óptimo de trabajo, se comenzó a estudiar la variable tiempo, para esto se preparó un nuevo set de pruebas en el cual se dejaron fijas las variables concentración del ácido en 2M, cantidad de ácido 0.07 mol/g U y temperatura en 70°C. A continuación se presenta una tabla con las condiciones y resultados de estas experiencias.

**Tabla 5.** Resultados de lixiviación de escorias LEU (70 °C) a tiempo variable

Experiencia	Tiempo (h)	Rendimiento (%)
7	6	98.92
8	5	99.34
9	3	99.19
10	4	99.62
11	2	86.52



**Figura 2.** Influencia del tiempo sobre la recuperación de uranio a 70 °C

De las Figuras 1 y 2 se desprende que es posible lograr recuperaciones de uranio por sobre el 95 % objetivo de este trabajo. Hay que tener en cuenta que bajo estas condiciones, no sólo se disuelve uranio, sino que también alguna cantidad importante de fluoruros que perjudicarán la etapa posterior de extracción por solventes. Consecuentemente, esto requerirá un estudio de la conveniencia de acomplejar los fluoruros de la solución resultante.

### 3.2 Placas combustibles

Para disolver el Al se probaron tres molaridades de solución de NaOH, 4M, 3M y 2M, variando los excesos de reactivo. Se mantuvo constante<sup>[6]</sup> el exceso de NaNO<sub>3</sub> en 20% y la molaridad en 4,9M. No se realizó un estudio de los efectos que provoca la variación de la cantidad de este reactivo, ya que no se cuenta con los medios necesarios para determinar la cantidad de gases H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O generados. La temperatura de reacción fue 90°C, ya que a temperaturas menores el tiempo de reacción es mayor.

Para concentraciones 2M y 3M la disolución de Al del trozo de placa combustible es completa para todos los excesos, no así para una solución 4M con un 10% de exceso, ya que en este caso quedan restos de Al sin reaccionar y aparece además, una pasta viscosa, lo que posiblemente se deba a que el volumen de solución era insuficiente para compensar la evaporación de H<sub>2</sub>O, sobresaturándose la solución en NaOH, disminuyendo paulatinamente la efectividad de la reacción. A continuación se presenta una tabla con los resultados de las experiencias exitosas realizadas.

**Tabla 6.** Resultados de disolución de Al a distintas concentraciones y excesos de NaOH

Molaridad	Exceso NaOH (%)	U (%)	U <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> (%)	Na (%)	Al (%)	U Recuperado (%)
2M	10	84,50	91,13	0,16	1,40	95,9
	20	84,80	91,45	0,16	0,93	93,5
	30	83,20	89,73	0,18	1,70	94,9
3M	10	87,70	94,58	0,05	0,95	94,9
	20	86,60	93,39	0,07	0,85	95,7
	30	86,00	92,75	0,12	0,92	93,9

En cuanto a la recuperación de U, se aprecia de los datos obtenidos, que bajo cualquier condición de ataque se obtienen recuperaciones por sobre el 93%. Las diferencias se presentan al analizar el Al residual en el sólido obtenido, ya que una vez hecha la disolución, lavado y secado del sólido,

para una solución 3M de NaOH, la cantidad de este metal es menor a 1% en peso, en cambio para una solución 2M es mayor.

Para la etapa de disolución de Si y precipitación a UF<sub>4</sub>, desde polvo de U<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>, a una temperatura de operación de 75°C, en la que se emplearon soluciones del 40, 15 y 5% en concentración de HF, con distintos excesos, se obtuvieron los siguientes resultados:

**Tabla 7.** Resultados de disolución de Si y precipitación de UF<sub>4</sub> a distintas concentraciones y excesos de HF

Concentración HF	Exceso HF (%)	U (%)	UF <sub>4</sub> (%)	Na (%)	Al (%)	U Recuperado (%)
15%	50	75,10	99,07	0,003	0,19	98,0
	75	73,84	97,41	0,200	0,75	96,7
	125	73,30	96,69	0,120	0,89	97,0
5%	25	74,60	98,41	<0,2	<1	97,5
	75	73,40	96,83	<0,2	<1	98,2
	125	73,30	96,69	<0,2	<1	96,9

En la adición de HF al 40 % con excesos de 25, 75 y 200 % se produjeron problemas que se explican a continuación:

Para los excesos de 25 y 75 % la exotermicidad de la reacción a los 75 °C provocó una gran pérdida de la solución de HF por evaporación, de manera que la reacción fue incompleta. El resultado era una mezcla de UF<sub>4</sub> y siliciuro. Para un exceso del 200% de reactivo se obtiene una precipitación de UF<sub>4</sub> completa, pero se presentan problemas en cuanto a la violencia de la reacción y dificultades operacionales de manipulación y filtrado por lo viscoso de la pulpa obtenida. Es por esto que los resultados para esta concentración no se incluyen en la Tabla.

Para una solución al 5 y 15% de HF, se utilizaron excesos de 25, 50, 75 y 125%, en donde se logra una precipitación completa salvo con un 15% de HF y 25% de exceso, donde aún se aprecia U<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> sin reaccionar. Estas concentraciones no presenta problemas operacionales, como los mencionados anteriormente, ya que el UF<sub>4</sub> queda contenido en un volumen de solución que favorece el arrastre en la filtración. En todas las operaciones en que se observó una transformación completa, la recuperación de U fue por sobre el 95%.

Por último, para la disolución de UF<sub>4</sub> se usaron concentraciones de HNO<sub>3</sub> 1M con excesos de 10%, 25% y 45%, obteniendo con todos ellos una reacción completa. Con una solución 3M se efectuaron pruebas con excesos de reactivo del 10%, 25%, 35% y 45%, obteniendo sólo en los tres últimos casos disoluciones completas, puesto que con un exceso del 10% aún queda un porcentaje de UF<sub>4</sub> en el fondo del recipiente sin disolución. En la Tabla 8 se muestran los resultados obtenidos en las diferentes disoluciones.

**Tabla 8.** Resultados de disolución de UF<sub>4</sub> a distintas concentraciones y excesos de HNO<sub>3</sub>

Molaridad HNO <sub>3</sub>	Exceso HNO <sub>3</sub> (%)	U (g/l)	Al (g/l)	Na (g/l)	Si (g/l)
3M	25	186,65	0,37	0,28	2,32
	35	155,98	0,48	0,19	2,53
	45	129,28	1,40	0,69	7,4
1M	10	72,74	0,77	0,46	3,5
	25	100,45	1,20	0,66	4,8
	45	52,36	0,72	0,29	2,4

Una vez completada la disolución de  $UF_4$ , se filtraba la solución, quedando un sólido blanco en el papel filtro, el porcentaje de este fluctúa entre 10 a 15% de la masa inicial cargada. Su composición se determinó mediante DRX, detectando la presencia principal de los compuestos  $MgAlF_5 \cdot 1H_2O$  y  $AlF_3$ . Mediante análisis químico, se determinó que el contenido de uranio de este residuo es <1%, por lo que se consideran recuperaciones de U por sobre el 99%.

### 3.3 Sobrenadante

Como se explicó en el punto 2.3 una parte de la solución sobrenadante se redujo a sequedad seguido de molienda, lixiviación con  $HNO_3$ , lavado y secado del sólido. Este sólido fue sometido a DRX mostrando buena cristalinidad, pero no existen datos que permitan identificar el compuesto.

Otra parte de la solución sobrenadante se redujo sólo a estado pastoso seguido de cambio a medio nítrico y filtrado final de ambas soluciones. Los líquidos así obtenidos, dieron como resultado 4,071 y 4,011 gU/l respectivamente.

Luego de realizada la extracción por solvente los resultados en el acuoso fueron:

Sequedad: 103 mgU/l  $\Rightarrow$  2,5750 mgU/25 ml  $\Rightarrow$  2,53 % U en orgánico = 97,47 %

Pastoso: 99,9 mgU/l  $\Rightarrow$  2,4975 mgU/25 ml  $\Rightarrow$  2,49% U en orgánico = 97,5 %

Los resultados muestran que no existe competencia entre el Sn y el U o algún efecto adverso del Sn en la extracción, ni tampoco del HF remanente. A la luz de estos resultados preliminares resulta más conveniente evaporar a estado pastoso, pues se evitan las etapas de molienda y lixiviación consiguiendo el mismo resultado.

## 4. CONCLUSIONES

El método desarrollado para recuperar el uranio desde escorias de magnesioterapia con uranio LEU ha permitido rendimientos por sobre el 95%. Las temperaturas de lixiviación para las eficiencias óptimas están entre 65 y 70 °C, y con un tiempo que es algo más de 3 h.

Respecto al uranio contenido en placas combustibles se logró recuperar 94 % del uranio, incluyendo desde la disolución de la placa hasta la obtención de nitrato de uranio. Este rendimiento se extiende también a los compactos mencionados en la Tabla 2, puesto que corresponden a una mezcla de polvos de  $U_3Si_2$  y Al.

En relación a la solución sobrenadante se puede evaporar a estado pastoso, cambiar a medio nítrico y filtrar para quedar en condiciones de la etapa de purificación por SX. Con este proceso se evita la molienda, lixiviación y lavado del sólido en el caso de evaporar a sequedad. El rendimiento obtenido es sobre 97 %.

## REFERENCIAS

1. A. Rodrigo, G. Morales y J. Menéndez, "Recuperación de uranio en escorias de calcioterapia y Magnesioterapia"; Energía Nuclear, España, 21, (108), 1977.
2. E. Urano de Carvalho, F. Fomarolo, M. Durazzo y H.G. Riella, "Uranium recovery from rejected  $U_3Si_2$ -Al fuel plates", p. 252-260, ANS-LAS, Santiago, Chile, 2003.
3. S.K. Ghosh, M.P. Bellary y V.S. Keni, "Recovery of uranium from crude uranium tetrafluoride", Board of Research in Nuclear Sciences, Department of Atomic Energy, ACE-94, Mumbai (India), BARC, Jun 1994. 628 p. p. 272-281.
4. A. Rodrigo, F. Rodrigo, G. Norales y J. Menéndez "Disolución de uranio en escorias de calcioterapia y magnesioterapia", JEN-365, Madrid 1976.
5. H. Rodrigues y A. Ciolette, "Recuperacao de uranio das escorias, provenientes da producto do uranio metálico", Congresso Geral de Energia Nuclear. v. 2. p p. 535-536. 1994.
6. P. Fleming "Desarrollo del proceso de recuperación de uranio desde placas rechazadas en la fabricación de elementos combustibles tipo MTR", Trabajo de titulación para Ingeniero (E) Químico, Depto. Ingeniería Química USACH, 2010.