

DESENVOLVIMENTO DO PROCESSAMENTO DE ÓXIDOS MISTOS UTILIZANDO-SE MICROESFERAS OBTIDAS VIA SOL-GEL

Nakamura, A.T.O.; Gomes, R.P.; Santos, G.R.T.; Lainetti, P.E.O.
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-IPEN
Travessa R, Nº 400 CEP: 05508-900, Cidade Universitária, São Paulo

RESUMO

Neste trabalho são descritos os procedimentos de obtenção das microesferas pela via Sol-Gel de geleificação externa, e dois processos alternativos de calcinação/redução dos produtos, analisando-se sua influência sobre a área de superfície específica das microesferas de UO_2 obtidas. Também foram realizados testes de compactação de pastilhas para verificar o comportamento desse material. Analisou-se também a eliminação de carbono decorrente do álcool polivinílico utilizado nas soluções de nitrato de urânio e as impurezas gerais presentes em cada condição do processo.

I- INTRODUÇÃO

Os combustíveis já utilizados, descarregados de reatores a água leve (LWR), ainda contêm ^{235}U , em concentrações mais altas que as encontradas na natureza, e plutônio, que é obtido artificialmente por meio da captura de nêutrons pelo ^{238}U . Os isótopos ^{239}Pu e ^{241}Pu têm seções de choque de fissão elevadas, podendo ser utilizados como material fissil em reatores, tanto térmicos como rápidos, embora a eficiência da queima seja mais alta nestes últimos. Um reator do tipo PWR de 1000 MWe de potência, tendo urânio de baixo enriquecimento como combustível, descarrega a cada ano, quando são substituídos um terço dos elementos, cerca de 240 kg de plutônio e quantidade equivalente de ^{235}U [1].

A utilização dos isótopos físeis presentes nos combustíveis gastos têm, portanto, um considerável valor econômico e estratégico, implicando em redução nas necessidades de exploração das reservas de urânio e de execução de separação isotópica. As reservas de urânio constituem um recurso limitado, sujeito a esgotamento, e com custo de exploração sempre crescente. A estocagem dos elementos combustíveis retirados dos reatores também é dispendiosa, o que constitui outro argumento favorável à reciclagem.

As incertezas quanto à continuidade dos programas de construção de reatores rápidos, a entrada em operação de novas instalações de reprocessamento em diversos países e a redução da quantidade de artefatos nucleares no mundo tem determinado uma grande disponibilidade de plutônio. Portanto, vem ocorrendo um crescente interesse no emprego de combustíveis constituídos de óxidos mistos de U-Pu. Em países como a França, a Bélgica, o Japão e a Alemanha, entre outros, o reprocessamento dos combustíveis gastos em reatores LWR, e a sua reutilização nestes mesmos tipos de reatores, vem se tornando realidade em bases industriais [2]. O acordo de cooperação Brasil-Argentina, envolvendo a integração entre os ciclos dos combustíveis dos reatores PWR adotados no Brasil e o dos reatores a água pesada da Argentina (Ciclo Tandem), também reflete o interesse despertado pelo reprocessamento de combustíveis gastos e a fabricação de novo combustível [3].

Contudo, a manufatura de combustíveis contendo plutônio implica em sérias dificuldades, devidas à sua toxidez e radioatividade. A necessidade de blindagens e confinamento das operações, para proteção dos operadores, significa que devem ser desenvolvidas técnicas mais complexas de processamento. O emprego de técnicas que possibilitem automação das operações e controle remoto é, portanto, de fundamental interesse. Particularmente, a geração de finos (poeira) no processo é extremamente indesejável.

O reprocessamento dos combustíveis gastos produz soluções nítricas contendo urânio e plutônio, que podem ser transformadas posteriormente em combustíveis pela escolha de um método adequado de conversão. A conversão pode ser executada tanto na forma de soluções mistas dos dois metais, como separadamente. A escolha do processo de reconversão deve atender tanto a critérios de segurança e facilidade das operações, como também proporcionar produtos adequados à fabricação das pastilhas combustíveis de acordo com as especificações. Uma propriedade que deve ser considerada na escolha do processo de reconversão é que óxido de plutônio puro é praticamente insolúvel em ácido nítrico, constituindo uma grave dificuldade para os ciclos subsequentes de reprocessamento, caso esteja presente no combustível reprocessado. Neste caso, acumula-se, juntamente com outros compostos insolúveis, no fundo do vaso de dissolução [4]. Portanto, a escolha do processo de reconversão deve proporcionar, em combinação com o processo de fabricação das pastilhas combustíveis, a obtenção de soluções sólidas dos óxidos de urânio e plutônio. A conversão simultânea de soluções de U e Pu (co-conversão) favorece a formação da solução sólida e obtenção de homogeneidade, além de constituir uma barreira à proliferação. Outra alternativa é a moagem simultânea e intensa dos óxidos de urânio e de plutônio, convertidos separadamente (processos MIMAS-Bélgica e França, e OKOM-Alemanha).

Diversos processos de conversão de soluções mistas de U e Pu podem ser citados: codesnitração em fornos com aquecimento resistivo ou por meio de microondas; precipitação com amônia; precipitação com amônia seguida de calcinação (COPRECAL); precipitação de carbonato de amônio, urânio e plutônio (AUPuC); e técnicas Sol-Gel de geleificação interna e externa para obtenção de microesferas.

O IPEN iniciou um esforço no sentido de desenvolver e comparar algumas destas rotas alternativas de preparação de combustíveis MOX, utilizando simuladores como o cério para estudar a formação de soluções sólidas. Neste trabalho são apresentados e discutidos alguns resultados da fabricação de UO_2 a partir de microesferas obtidas pela técnica Sol-Gel de geleificação externa [5,6,7,8], ainda sem o emprego do cério. O objetivo do trabalho foi verificar a influência de determinados parâmetros do processo nas propriedades do UO_2 obtido e, além disso, proporcionar algum domínio dessa técnica, que pode ser empregada em diversas aplicações de interesse cerâmica e nuclear.

II- PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Os materiais obtidos pelas técnicas Sol-Gel de geleificação possuem, como já é conhecido há alguns anos, boa atividade cerâmica e possibilitam a obtenção de elevadas densidades. Também apresentam vantagens potenciais do ponto de vista da formação de soluções sólidas e produtos homogêneos. O processo oferece possibilidades de ser automatizado e operado por meio de controle remoto, além de evitar a formação de finos. Contudo, o processo é relativamente caro e seu emprego não se encontra difundido industrialmente, considerando-se suas potencialidades.

É de fundamental importância o fato das microesferas de UO_2 ou de óxidos mistos poderem alimentar diretamente as prensas de compactação de pastilhas, simplificando os processos de fabricação. Contudo, não pode ocorrer, na microestrutura das pastilhas, o defeito conhecido como "estrutura de amora", que significa uma distribuição não-uniforme de tamanhos de poros. Este defeito é decorrente da manutenção da forma das microesferas, na microestrutura, mesmo após a sinterização, devendo ser evitado pelo controle das condições de precipitação e utilização de aditivos, e também por meio dos tratamentos térmicos posteriores.

Em termos gerais, a técnica de preparação das microesferas, pelo processo Sol-Gel de geleificação externa, envolve a adição de agentes geleificantes e modificadores a uma solução nítrica contendo o metal, ou os metais, de interesse. Esta solução de alimentação é empregada para a formação das gotas que, submetidas a uma fonte externa de amônia concentrada, geleificam, constituindo as microesferas, que são lavadas e secas. Os óxidos são obtidos por meio de tratamentos térmicos subsequentes de calcinação e/ou redução.

II.1- PROCEDIMENTO PARA A PREPARAÇÃO DE MICROESFERAS DE TRIÓXIDO DE URÂNIO POR GELEIFICAÇÃO EXTERNA

Para o desenvolvimento do processo de obtenção de microesferas preparam-se soluções de nitrato de urânio e de álcool polivinílico.

A obtenção de microesferas de urânio foi efetuada conforme o seguinte procedimento:

Preparou-se uma mistura com volumes determinados de soluções de nitrato de urânio e de álcool polivinílico à temperatura ambiente sob agitação mecânica. Esta mistura é transferida para o alimentador do sistema de geleificação.

A solução de alimentação ou solução injetora (sistema de geleificação) é pressurizada, passa por um vibrador e entra numa coluna contendo solução de hidróxido de amônio (NH_4OH), onde ocorre a reação de geleificação das gotas formadas. As microesferas-gel sofrem etapas posteriores de envelhecimento em meio amoniacal e em seguida lavagens com água e álcool etílico.

Após a obtenção das microesferas-gel foi realizada a secagem à temperatura de $90^{\circ}C$ e efetua-se o estudo da caracterização das microesferas.

II.2- OBTENÇÃO DAS PASTILHAS DE UO_2

Dois procedimentos foram adotados para a determinação da melhor condição para a obtenção de UO_2 com as propriedades desejadas. No primeiro optou-se pela calcinação das microesferas seguidas da redução e no segundo a redução direta das microesferas de UO_3 , sem a etapa de calcinação.

A calcinação foi realizada a $400^{\circ}C$ e $600^{\circ}C$ durante 1 hora com posterior redução a $650^{\circ}C$ durante 3 horas.

As partículas de UO_2 provenientes da calcinação/redução e da redução direta foram caracterizadas quanto a morfologia, utilizando-se o microscópio de varredura (MEV); quanto às fases existentes; quanto a superfície específica (BET); quanto aos teores de carbono e enxofre e quanto a caracterização química.

Na figura 1 é mostrado o processo de fabricação das microesferas de UO_2 .

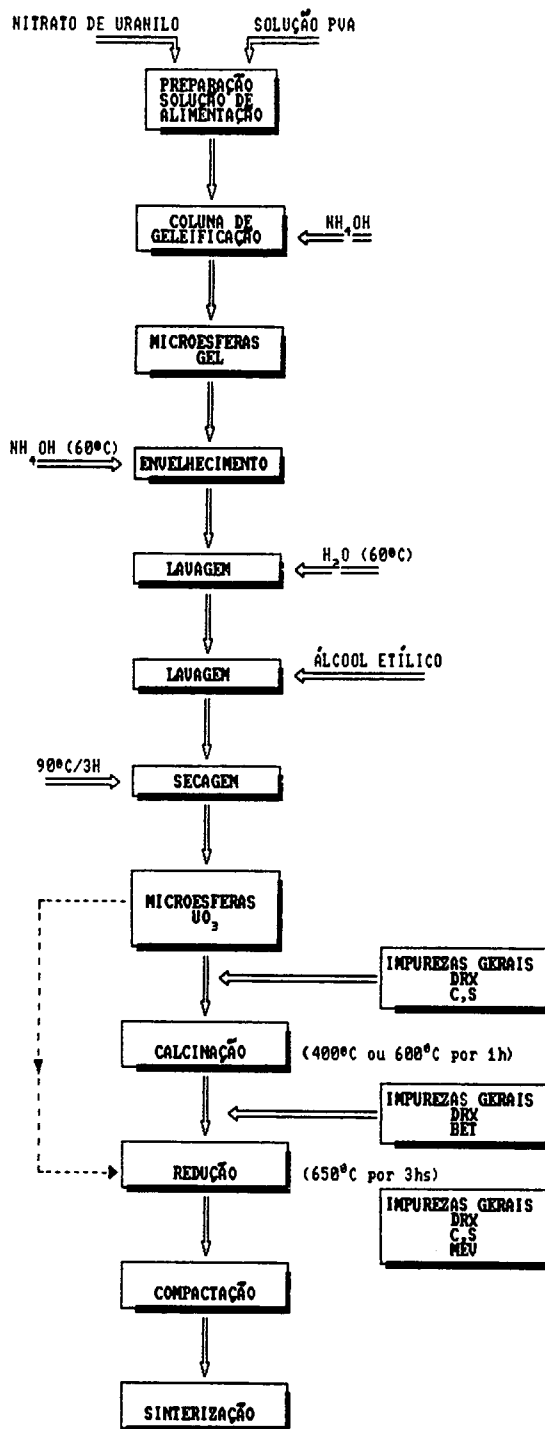


FIG.1: Fluxograma do processo de fabricação de pastilhas de UO_2 via processo Sol-Gel

III- RESULTADOS E DISCUSSÕES

Fizeram-se vários experimentos de obtenção das microesferas, utilizando-se soluções com as seguintes concentrações de urânio: 100 g/l, 140 g/l e 180 g/l e solução de 8% em peso de álcool polivinílico, mantendo-se a relação de solução de nitrato de urânio/mol de álcool polivinílico de 1:1 (v/v).

Após a obtenção das microesferas de UO_3 foi realizada a caracterização físico-química, que é apresentada na tabela I.

Na tabela 2 são apresentados os resultados das microesferas calcinadas nas temperaturas de $400^{\circ}C$ e $600^{\circ}C$.

Após a redução, o material (UO_2) também foi caracterizado química e fisicamente e os resultados encontram-se na tabela 3 e 4. A morfologia está representada pelas figuras 2 à 10.

TABELA 1: CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS MICROESFERAS DE UO_3

CARACT \LOTE	UM-IIIa	UM-IV	UM-V
C (%)*	8,292	7,352	5,743
S (%)*	0,0773	0,0223	0,0261
DR-X	UO_3	UO_3	UO_3
Sg (m^2/g)	0,3525	0,0880	0,0998

(* porcentagem em massa)

TABELA 2: CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS MICROESFERAS DE U_3O_8

CARACT. LOTE	UM-IIIa($400^{\circ}C$)	UM-IIIa($600^{\circ}C$)	UM-IV($400^{\circ}C$)	UM-IV($600^{\circ}C$)	UM-V($400^{\circ}C$)	UM-V($600^{\circ}C$)
C (%)*	2,310	0,413	3,451	0,753	3,157	0,883
S (%)*	0,0431	0,0071	0,0641	0,0082	0,0772	0,0363
DR-X	U_3O_8	U_3O_8	U_3O_8	U_3O_8	U_3O_8	U_3O_8
Sg (m^2/g)	2,15	0,90	0,09	0,36	0,08	0,18

(* porcentagem em massa)

TABELA 3: CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO UO_2
(Calcinção seguida de redução)

CARACT. LOTE	UM-IIIa($400^{\circ}C$)	UM-IIIa($600^{\circ}C$)	UM-IV($400^{\circ}C$)	UM-IV($600^{\circ}C$)	UM-V($400^{\circ}C$)	UM-V($600^{\circ}C$)
C (%)*	0,5537	0,1266	0,8452	0,3081	0,6286	0,2418
S (%)*	0,0060	0,0060	0,0043	0,0052	0,0059	0,0034
DR-X	U_4O_9	U_4O_9	$UO_2+U_4O_9$	U_4O_9	UO_2	UO_2
Sg (m^2/g)	3,12	2,93	1,58	2,34	0,81	1,99

(* porcentagem em massa)

TABELA 4: CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICA DAS MICROESFERAS REDUZIDAS DIRETAMENTE

CARACT. LOTE	UM-IIIa	UM-IV	UM-V
C (%)*	1,868	1,654	0,5834
S (%)*	0,0114	0,0122	0,0041
DR-X	UO_2	U_4O_9	U_4O_9
Sg (m^2/g)	0,14	0,14	0,08

(* porcentagem)

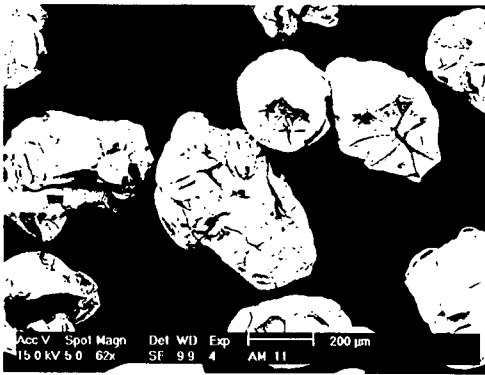


Figura 2: Amostra UM-IIIa (calcinação a 400⁰C/1h e redução a 650⁰C/3h)

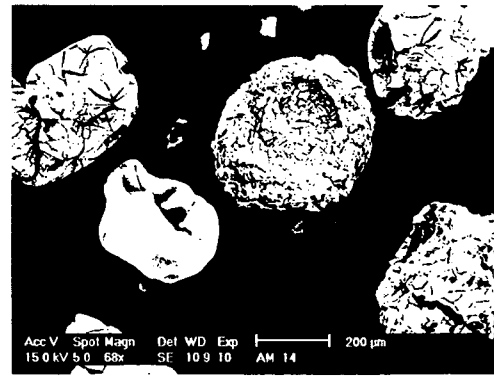


Figura 5: Amostra UM-IIIa (calcinação a 600⁰C/1h e redução a 650⁰C)

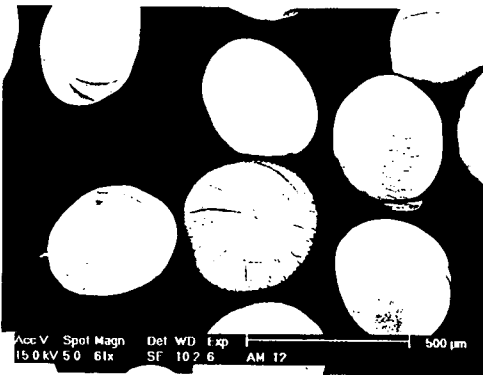


Figura 3: Amostra UM-IV (calcinação a 400⁰C/1h e redução a 650⁰C/3h)

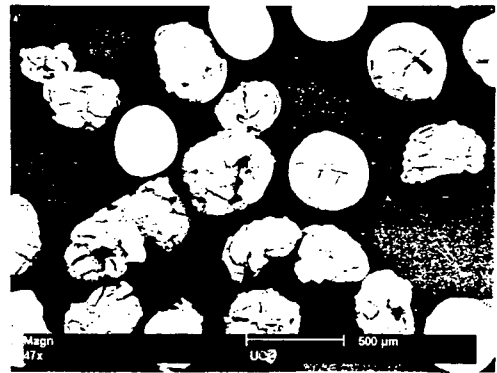


Figura 6: Amostra UM-IV (calcinação a 600⁰C/1h e redução a 650⁰C/3h)

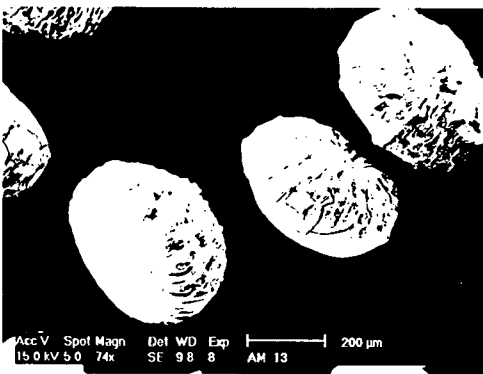


Figura 4: Amostra UM-V (calcinação a 400⁰C/1h e redução a 650⁰C/3h)

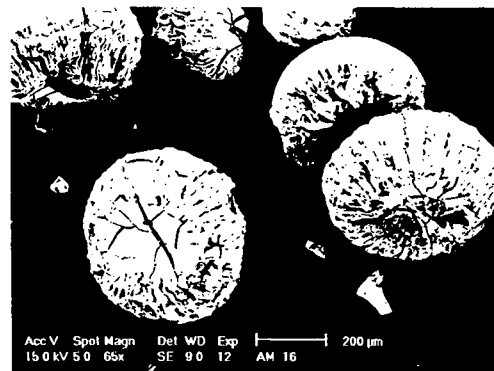


Figura 7: Amostra UM-V (calcinação a 600⁰C/1h e redução a 650⁰C/3h)

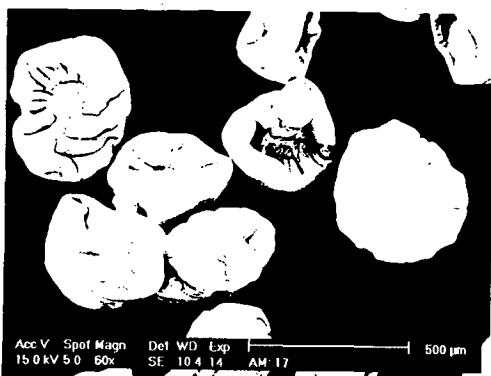


Figura 8: Amostra UM-IIIa (sem calcinação, reduzida a 650⁰C/3h)

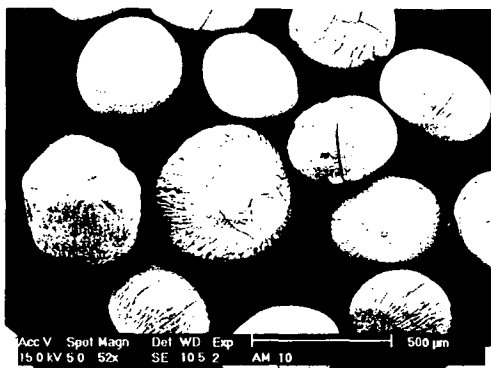


Figura 9: Amostra UM-IV (sem calcinação, reduzida a 650⁰C/3h)



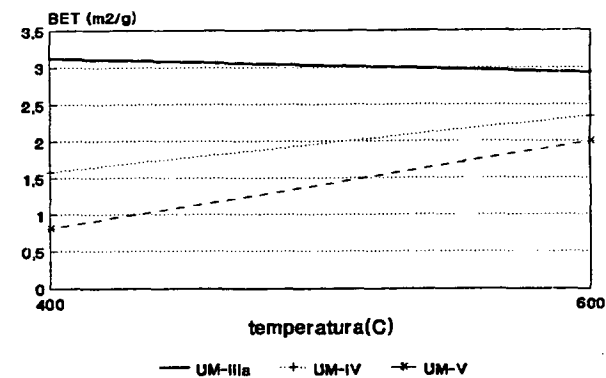
Figura 10: Amostra Um-V (sem calcinação, reduzida a 650⁰C/3h)

Verificamos que a medida que a temperatura de calcinação aumenta, a área de superfície específica do UO_2 para os lotes com maior concentração de urânio, ou seja, os lotes UM-IV e UM-V, também aumenta, enquanto que para o lote de menor concentração, a área de superfície específica diminui (fig.11). Este fato pode ser observado através das fotos apresentadas anteriormente, onde verificamos que as amostras com maior concentração de urânio apresentam um aumento de "fissuras" à medida que a temperatura aumenta, enquanto que no outro lote as particuladas não apresentam este efeito. Uma possível explicação para este fato é que nas temperaturas de calcinação maiores, a velocidade de eliminação de carbono e outros voláteis é elevada provocando as fissuras.

As pastilhas de UO_2 foram confeccionadas utilizando-se para tanto uma prensa hidráulica com matriz flutuante. As cargas utilizadas foram de 3 ton/cm² e 5 ton/cm². A variação das cargas foi para verificar o colapsabilidade das microféricas.

Observou-se que amostras que não passaram pela etapa de calcinação, ou seja, que sofreram redução direta, independente da carga utilizada, não tiveram bom comportamento durante a compactação, ou seja, apresentaram o efeito amora, devido ao baixo esmagamento das particuladas (fig.12).

Para os lotes calcinados a 400⁰C este efeito ainda persiste, só que não tão acentuado. As microféricas sofreram uma melhor colapsabilidade não perdendo a sua forma. Para as amostras calcinadas à 600⁰C houve uma melhora, a superfície das pastilhas tornou-se mais homogênea (figs.13 e 14).



redução a 650 C

Figura 11: BET x Temperatura de calcinação

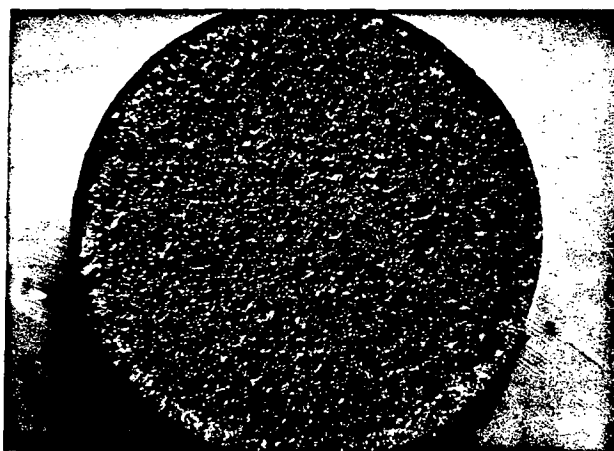


Figura 12: Vista parcial de uma pastilha compactada mostrando o efeito amora

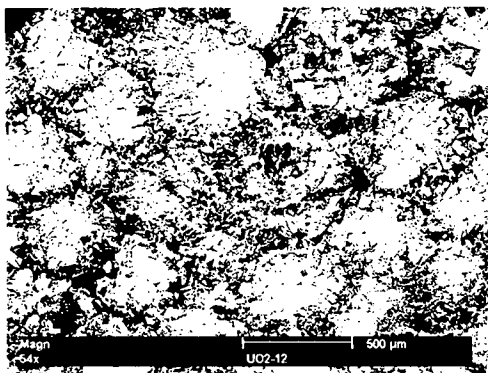


Figura 13: Vista parcial da pastilha compactada (lote calcinado à 400°C)

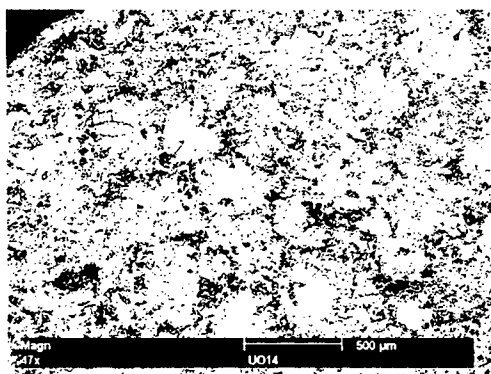


Figura 14: Vista parcial da pastilha compactada (lote calcinado à 600°C)

IV- CONCLUSÃO

É necessário que se estude o aumento da área de superfície específica do material, através de adição de Carbono, que terá como finalidade, produzir uma maior porosidade nas microesferas e, conseqüentemente na etapa de compactação uma melhor esboroabilidade das mesmas.

De acordo com os ensaios realizados, a melhor temperatura de calcinação foi a de 600°C, pois foi a que produziu um UO₂ mais reativo, ou seja, com maior área de superfície específica, mais porosas e portanto conferindo um melhor esmagamento.

O lote que se comportou melhor foi o UM-IV (C = 140g/l).

Futuramente será estudado o comportamento das pastilhas compactadas após a sinterização com enfoque especial na eliminação da estrutura do tipo amora.

V- AGRADECIMENTOS

Agradecemos o apoio dos técnicos de Márcio Aparecido Zorzeto e Felipe Bonito Jaldim Ferrufino pelo processamento das microesferas e compactação das pastilhas de UO₂ respectivamente e a todos que contribuíam direta ou indiretamente neste trabalho

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Mirza, Nasir M. e Parvez, Ansar: *The Recycle Value of Fuel Discharged from Light Water Reactors*, Nuclear Technology, Vol. 78, Aug.1987.
- [2] REVIEW OF FUEL ELEMENT DEVELOPMENTS FOR WATER COOLED NUCLEAR POWER REACTORS, AIEA, Viena 1988
- [3] Cristallini, O.; Santos, E.; Ferreira, P.I. e Andrade, G.G.: *Integração de Ciclos de combustíveis HWR/PWR entre Argentina e Brasil*, IV CGEN, R.de Janeiro, julho 1992.
- [4] Leblanc, J.M. e Bemden, E. V.: *Chemical Aspects of Mixed Oxide Fuel Prodntion*, Radiochimica Acta 25, 1978.
- [5]- GUIDNER,R. and SCHMIDT,H. "Optimization of proces parameters for the sintering of MOX fuel". Journal of Nuclear Materials, 178 (1991),152-157.
- [6]- ZIMMER,E., GAUGULY, C., BOCHANDT, J and LAUGEN,H. "SGMP-An Advanced Method forFabrication of UO₂ and MOX Fuel Pellets". Journal of Nuclear Materials, 152:166-177,1988.
- [7]- DORR,W.,HELMANN,S. "Study of the formation of UO₂-PuO₂ solution by means of UO₂-CeO₂ simulated". Journal of Nuclear Materials,140(1986),7-10.
- [8]- FERRAZ,W.B.,SANTOS,A.,ASSIS,G.,REIS,S.C. and BRAGA,I.D. "Fabricação do combustível de óxidos mistos à base de urânio pelo processo de peletização de microesferas sol-gel". Anais do XXXV Congresso Brasileiro de Cerâmica.

ABSTRACT

In this paper are described the fabrication procedures of microspheres using the Sol-Gel technique by external gelation and two alternative processes of calcination/reduction of the products. The influence of these methods on the specific surface area of the UO₂ microspheres is analysed. The compressibility is analysed according to the results of compression tests. The loss of carbon due to the presence of polyvinylalcohol in the uranyl nitrate and the presence of the impurities in the processes are discussed.