

DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE REDUÇÃO DE TRICARBONATO DE AMÔNIO E
URANILO A DIÓXIDO DE URÂNIO EM LEITO FLUIDIZADO

Reginaldo P. Gomes e Humberto G. Riella
Projeto Combustível Nuclear
Diretoria de Materiais Nucleares
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
São Paulo

SUMÁRIO

Apresenta-se um forno protótipo de leito fluidizado onde se processa a preparação de dióxido de urânio (UO_2), a partir da redução do tricarbonato de amônio e uranilo (TCAU). A reação ocorre em temperatura entre 500-550°C utilizando como agente redutor o hidrogênio (H_2) proveniente do craqueamento da amônia (NH_3).

O TCAU utilizado como matéria prima é obtido do hexafluoreto de urânio (UF_6) e portanto apresenta considerável teor de fluoreto ($\sim 500\mu gF^-/gTCAU$). Como o fluoreto apresenta alto poder de corrosão, efetua-se a pirohidrólise do UO_2 em temperatura em torno de 650°C objetivando reduzir o teor desse elemento contaminante.

O produto final (UO_2) foi caracterizado química e fisicamente.

ABSTRACT

Laboratory development of Ammonium Uranyl Carbonate (AUC) reduction to uranium dioxide (UO_2) using fluidized bed furnace technique is described. The reaction is carried out at 500-550°C using hydrogen, liberated from cracking of ammonia, as a reducing agent.

As the AUC used is obtained from uranium hexafluoride (UF_6) it contains considerable amounts of fluoride ($\sim 500\mu gF^-/gTCAU$) as contaminant. The presence of fluoride leads to high corrosion rates and hence the fluoride concentrations is reduced by pyrohydrolysis of UO_2 .

Physical and Chemical properties of the final product (UO_2) obtained were characterized.

DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE REDUÇÃO DE TRICARBONATO DE
AMÔNIO E URANILO A DIÓXIDO DE URÂNIO EM LEITO
FLUIDIZADO

1. INTRODUÇÃO

No ciclo do combustível nuclear a base de urânio inclui-se a prospecção, tratamento do minério, produção de concentrados (diuranatos de sódio ou amônio), purificação de concentrado obtendo-se nitrato de uranilo, produção de diuranato de amônio puro, trióxido de urânio, dióxido de urânio e hexafluoreto de urânio, enriquecimento em U-235, tricarbonato de amônio e uranilo e novamente dióxido de urânio enriquecido.

Apresenta-se na figura 1 um diagrama de bloco simplificado do ciclo do combustível nuclear que está sendo desenvolvido no Brasil.

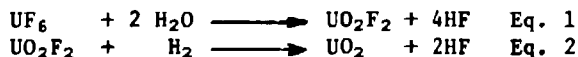
IDENTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS DO DIAGRAMA DA FIG. 1

DUS	- Diuranato de sódio
DUA	- Diuranato de amônio
UO ₂ (NO ₃) ₂ .6H ₂ O	- Nitrato de uranilo hexahidratado
UO ₃	- Trióxido de urânio
UO ₂	- Dióxido de urânio
UF ₄	- Tetrafluoreto de urânio
UF ₆	- Hexafluoreto de urânio
TCAU	- Tricarbonato de amônio e uranilo

Na conversão de UF₆ a UO₂ são utilizados métodos diretos e indiretos. Os métodos diretos utilizam o UF₆ como matéria prima obtendo-se como produto final o UO₂.

Os métodos indiretos utilizam o UF₆ como matéria prima, mas antes de se produzir o UO₂, obtém-se um produto intermediário estável de urânio, que posteriormente é transformado em UO₂.

Na conversão direta em leito fluidizado ou forno rotativo o UF₆ é vaporizado no reator, onde é hidrolisado, transformando-se em UO₂F₂ (Eq. 1) e posteriormente reduzido por meio de H₂ (Eq. 2).



Na conversão indireta o UF₆ é transformado num composto intermediário mais estável que ele. Estes compostos normalmente escolhidos são o diuranato de amônio, o tricarbonato de amônio e uranilo e o nitrato de uranilo. Posteriormente estes compostos são reduzidos por meio de H₂ a UO₂ em fornos de leitos estático ou fluidizado com temperatura em torno de 500°C.

No IPEN/CNEN-SP efetua-se a conversão indireta do UF₆ a UO₂. Primeiramente efetua-se a produção em escala piloto do TCAU (capacidade de produção de ≈ 22 kg TCAU/batelada) (7) e posteriormente sua redução em forno de leito estático (capacidade de produção 35 kg UO₂/batelada) (6). Em paralelo desenvolveu-se a redução em escala de laboratório do TCAU a UO₂ em leito fluidizado (capacidade de produção de 2 kg UO₂/batelada) que é o objetivo deste trabalho.

2. DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 Testes de fluidização a frio:

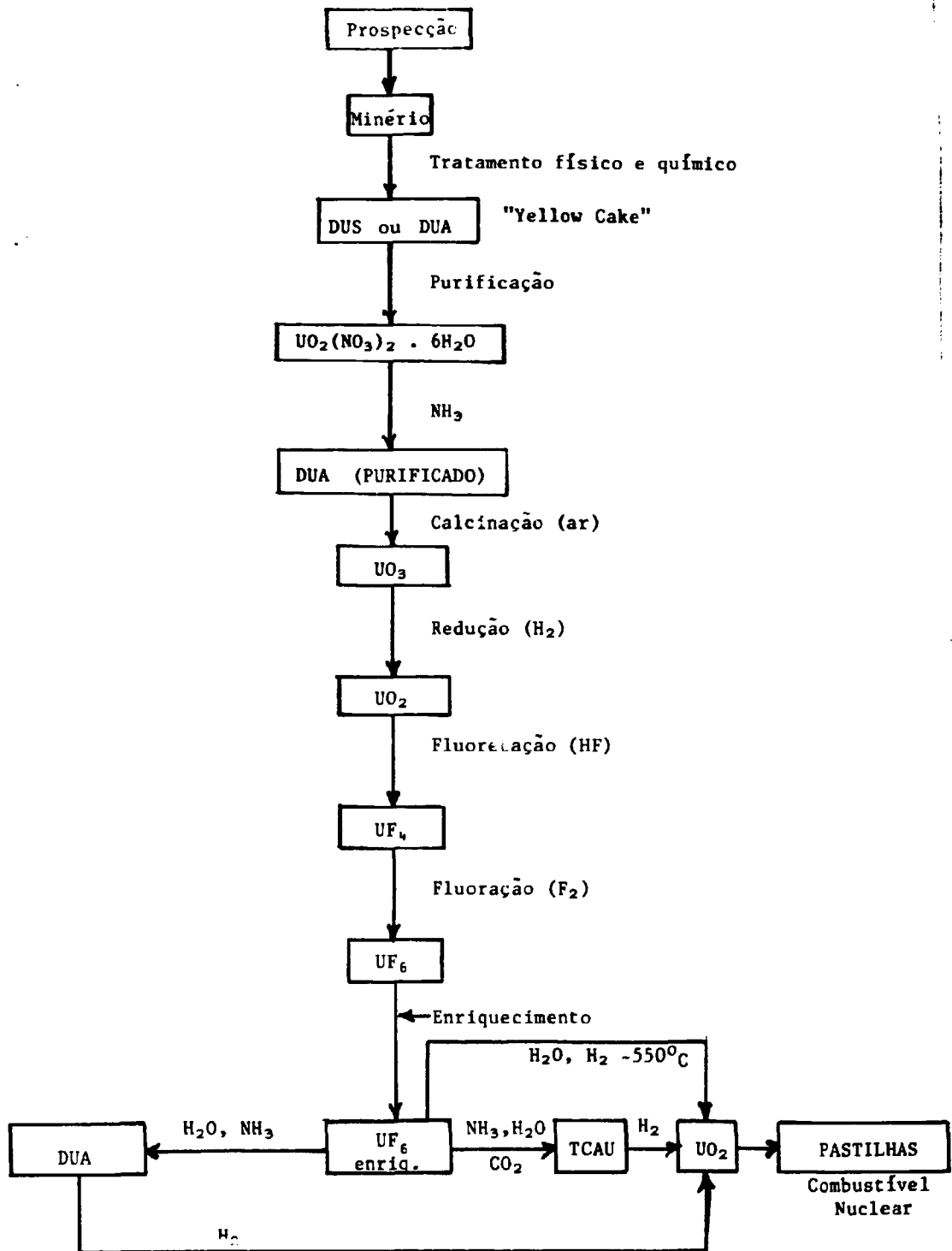


FIG. 1 - Diagrama de bloco do ciclo do combustível nuclear a base de urânio.

Iniciou-se a parte experimental por meio de testes de fluidização a frio. Um dos objetivos foi o de determinar qual a vazão mínima necessária de gás que passa pela placa porosa e faz com que o material (UO_2) se distribua através do tubo cilíndrico (leito fluidizado). Os outros foram de descobrir uma placa distribuidora ideal para os ensaios de fluidização e determinar qual a relação entre a vazão de UO_2 fluidizante e a altura da coluna de leito fluidizado.

Para isso montou-se um sistema conforme a figura 2.

O sistema apresentado pela figura 2 consiste basicamente de uma coluna em acrílico, contendo na parte inferior uma placa distribuidora (placa porosa) obtida da prensagem de pedaços de tela de aço inoxidável e na parte superior camadas de filtro de papel para retenção das partículas finas de UO_2 , que eram arrastadas pelo agente fluidizante (ar comprimido). Abaixo da placa distribuidora junto a coluna de fluidização, conectou-se um pedaço de acrílico na forma cônica por onde o gás é inserido e acima do filtro um tubo para saída de gás para o lavador.

Como o gás utilizado como agente fluidizante (ar comprimido) apresentava alto teor de umidade que interferia nos testes, construiu-se uma coluna contendo cloreto de cálcio para secagem do gás, antes do mesmo entrar na coluna. Instalaram-se no circuito de entrada do gás um manômetro e um rotâmetro para se determinar a vazão de gás ideal para provocar a fluidização do UO_2 .

2.2 Testes de redução de TCAU a UO_2

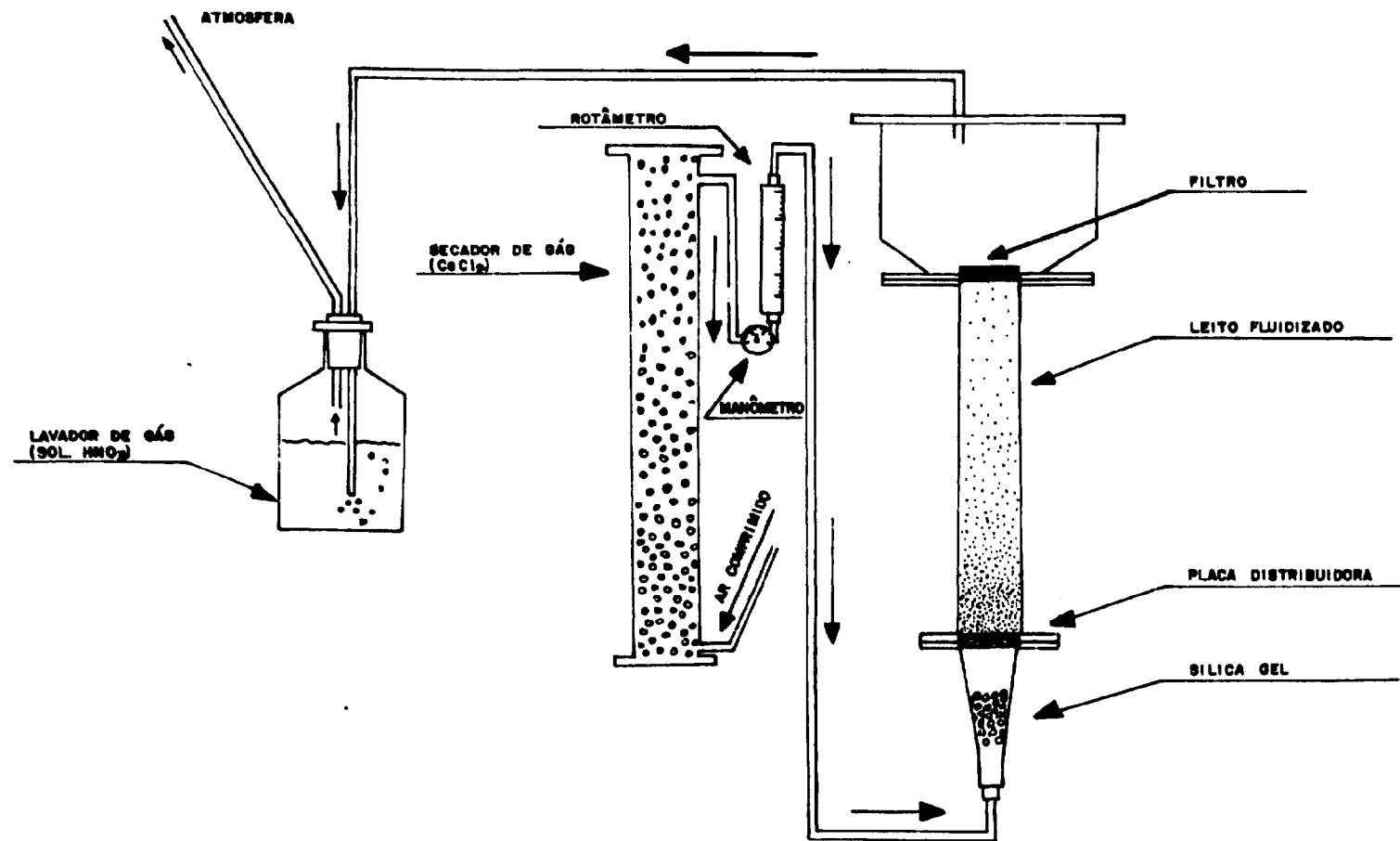
Para as experiências iniciais de redução construiu-se um primeiro protótipo térmico em escala de laboratório de leito fluidizado com capacidade de redução de 500 g de TCAU, o que equivale a aproximadamente a obtenção de 250g de UO_2 . Ilustra-se na figura 3 o desenho esquemático do primeiro protótipo térmico de laboratório.

Para os experimentos de redução utilizou-se o tricarbonato de amônio e urânio preparado em laboratório a partir do nitrato de urânio hexahidratado. Como agente redutor utilizou-se o hidrogênio (H_2) proveniente do craqueamento da amônia (NH_3). A mistura de N_2 e H_2 do craqueamento foi usada também como agente fluidizante.

Descrevem-se a seguir os equipamentos e instrumentos utilizados no primeiro protótipo térmico.

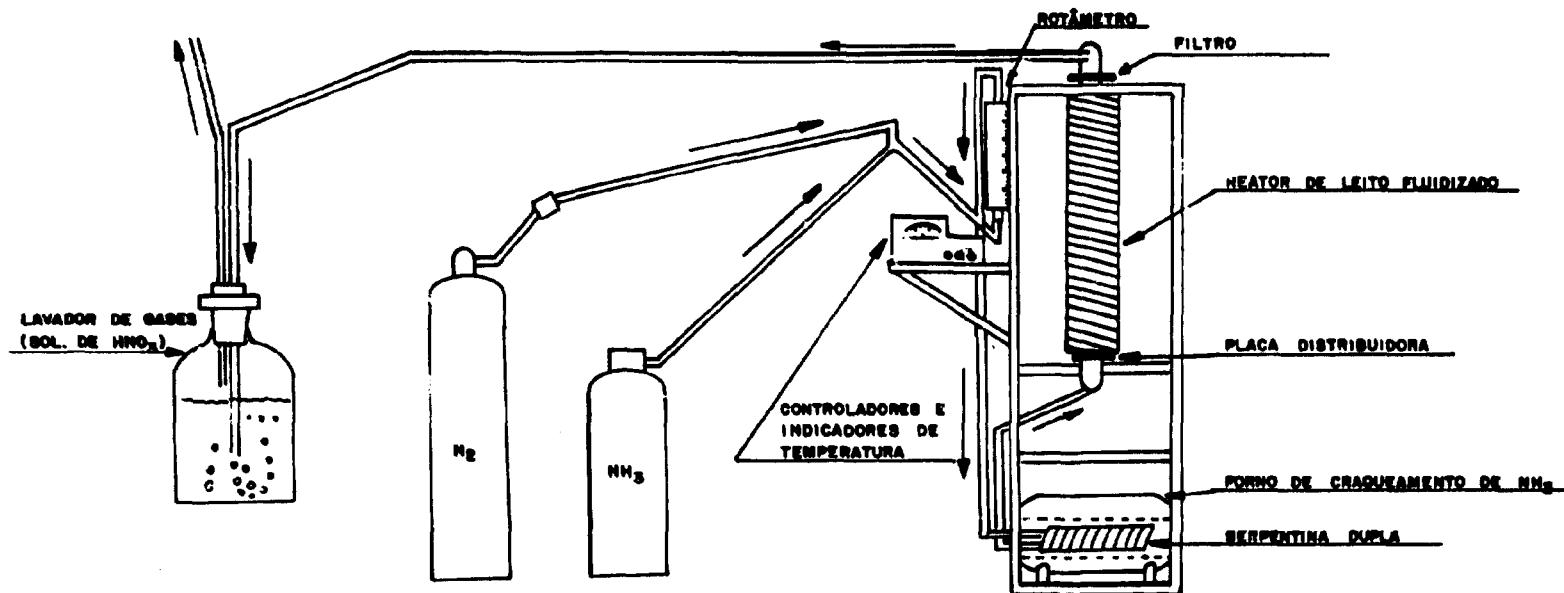
- Reator de leito fluidizado:
Tubo em aço inoxidável 304.
- Forno e controlador de temperatura do reator de leito fluidizado.
- Forno e controlador de temperatura para o craqueamento da amônia.
- Placa distribuidora:
Pastilha obtida por meio da prensagem de tela de aço inoxidável.
- Filtro de saída de gás:
Idem da placa distribuidora.
- Lavadores dos gases de saída do reator.
- Serpentina para craqueamento da amônia:
Em aço inoxidável 304.
- Manômetros para NH_3 e N_2 .
- Rotâmetro para NH_3 .

Nos experimentos com o 1º protótipo o objetivo principal foi atingir as melho



- 371 -

FIG. 2 - SISTEMA DE TESTES DE FLUIDIZAÇÃO A FRIO.



- 372 -

FIG. 3 - 1º PROTÓTIPO DE LEITO FLUIDIZADO PARA REDUÇÃO DE TCAU A UO_2

res condições para que a reação de redução do TCAU a UO_2 ocorresse com maior fa ci l i d a d e.
cildade.

Efetuarã-se várias experiências de redução conseguindo-se efetuar na maioria delas aproximadamente 90% de conversão de TCAU a UO_2 .

Com os parãmetros obtidos com o 1º protótipo projetou-se e construiu-se um outro com capacidade de redução de 4000g de TCAU, equivalente a aproximadamente 2000g de UO_2 .

A Figura 4 apresenta um desenho esquemático deste protótipo.

O 2º protótipo térmico apresenta além do sistema de redução de TCAU, um outro para a pirohidrólise do UO_2 . Tal procedimento é necessário para retirar o fluor contaminante no UO_2 , pois o TCAU reduzido é proveniente do UF_6 . O sistema consiste de uma caldeira elétrica de capacidade de 3 kg vapor d'água/h. O vapor d'água passa por uma serpentina dentro de um forno elétrico onde é aquecido até $500^\circ C$. Em seguida o vapor é inserido no reator de leito fluidizado pela placa distribuidora, fazendo uma das funções de amonea craqueada, que é provocar a fluidização do UO_2 .

Esse protótipo possui também um outro sistema de alimentação de TCAU, diferente do protótipo anterior, e um sistema de recolhimento, resfriamento e passivação do UO_2 produzido.

Para que pudéssemos saber a temperatura no interior do reator soldou-se um tubo cilíndrico ($\phi_{\text{interno}} = 8 \text{ mm}$) que vai desde a superfície do reator até próximo da placa distribuidora. Assim colocando-se um termopar pelo poço pode-se determinar a temperatura em qualquer ponto ao longo do leito fluidizado. A figura 4 indica a posição do poço no reator.

No sistema de descarga o UO_2 é recolhido num recipiente cilíndrico conectado ao reator de leito fluidizado. Esse recipiente contém uma entrada e uma saída para o gás nitrogênio. Na saída existe um filtro para que não ocorra perda de UO_2 . Daí, o N_2 vai para um lavador de gases e posteriormente para a atmosfera. Além do resfriamento do UO_2 provocado pela passagem do N_2 , têm-se uma leve oxidação (passivação) do UO_2 pelo O_2 contaminante no N_2 (comercial) utilizado. Esta leve oxidação dá uma certa estabilidade ao UO_2 . Sabe-se que este composto não passiva do em contacto com o O_2 do ar em temperatura acima de $50^\circ C$ apresenta elevado grau de piroforicidade.

Efetuarã-se várias experiências de redução, pirohidrólise, resfriamento e passivação do UO_2 produzido. No capítulo 3 apresentam-se por meio de tabelas e gráficos os resultados obtidos, nas experiências de redução de TCAU realizadas no forno protótipo de leito fluidizado.

3. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DO UO_2

Durante as etapas de processamento do urânio no ciclo do combustível procura-se obter um produto final de elevada pureza e com características físicas adequadas para a preparação do combustível nuclear.

Relacionam-se nas, tabelas 1 e 2 as características químicas e físicas adequadas do UO_2 consideradas de boa qualidade (teórica) e a média de valores obtidos dos UO_2 produzidos nos experimentos com o leito fluidizado.

4. TÉCNICAS E MÉTODOS QUÍMICOS USADOS

Descrevem-se as técnicas usadas para identificação do produto final como UO_2

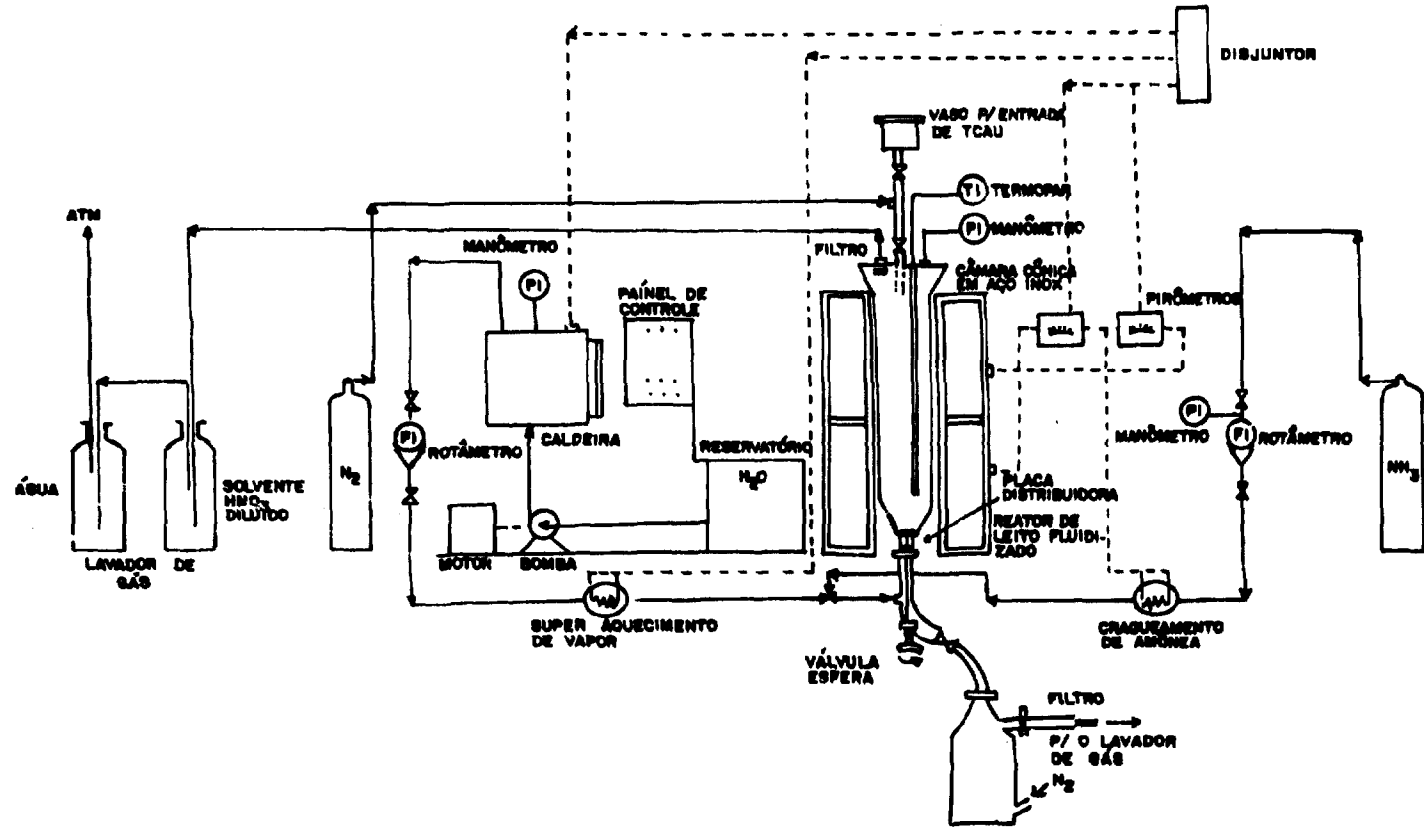


FIG. 4 - 2º PROTÓTIPO DE LEITO FLUIDIZADO PARA REDUÇÃO DE TCAU A UO₂

Tabela 1. Propriedades Químicas do UO₂ (Teórico) e Produzido no Reator de Leito Fluidizado.

PROPRIEDADES QUÍMICAS DO UO ₂							
		Teórico		Leito Fluidizado			
Urânio (%) Total		88,15		87,57			
Fluoreto (µgF/gUO ₂)		50		40			
Umidade (XH ₂ O)		0,5		0,52			
Relação O/U		2,15		2,06			
IMPUREZAS METÁLICAS		Fe	Cr	Ni	Mo	Si	Mn
TEOR	TEÓRICO (*)	200	100	80	100	200	50
µg El/gU	L.F.	22	8	4	3	30	5

(*) Concentração máxima de impurezas adotadas pela firma NUKEM GmbH - República Federal da Alemanha.

Tabela 2: Propriedades Físicas do UO_2 (teórico) e produzido no reator de leito fluidizado.

PROPRIEDADES FÍSICAS DO UO_2		
	TEÓRICO	LEITO FLUIDIZADO
Superfície específica (m^2/g)	5,0±1,0	4,0±0,4
Densidade Solta (g/cm^3)	2,0-2,3	2,1-2,25
Granulometria (μ)	20-40	10-50

e como material de pureza nuclear.

4.1 Caracterização do produto como UO_2 .

Para caracterização do produto como UO_2 utilizam-se a análise difratométrica de Raios-X, ou a determinação da relação O/U e cálculo do urânio total no produto obtido.

A técnica de Difractometria de Raios-X consiste em obter um difratograma pela excitação da amostra previamente homogeneizada em condições pré-estabelecidas (4). A figura 5 apresenta um difratograma de Raios-X de uma das amostras de UO_2 produzido no protótipo de leito fluidizado.

Para a determinação do urânio total e a relação O/U utilizam-se as técnicas de gravimetria e termogravimetria, respectivamente (1).

4.2 Caracterização do produto como material de elevada pureza.

Além da identificação do produto como UO_2 outro aspecto importante é sua caracterização como material de alta pureza.

4.2.1. Impurezas Metálicas.

Os compostos de urânio destinados ao uso na fabricação de elemento combustível devem apresentar elevada pureza química. A presença de certos elementos, mesmo em microquantidades, contribui para a diminuição do fluxo de nêutrons absorvendo-os e dificultando a reação em cadeia no combustível.

Para controle destas impurezas a análise espectrográfica de emissão óptica (2) destaca-se entre outras técnicas instrumentais, como Absorção Atômica, Espectrofluorimetria, Fluorescência de Raios-X e Polarografia.

4.2.2. Teor de Fluoreto e Umidade.

Além do controle das impurezas metálicas controlam-se também o teor de fluoreto (alto poder de corrosão) e umidade no produto final. Analisam-se o teor de fluoreto pela técnica do Eletrodo Seletivo de Ions (5) e o teor de umidade pelo Método Karl Fischer.

4.3 Técnicas e Métodos Físicos Usados.

Para a caracterização física do UO_2 , como material adequado para a pro

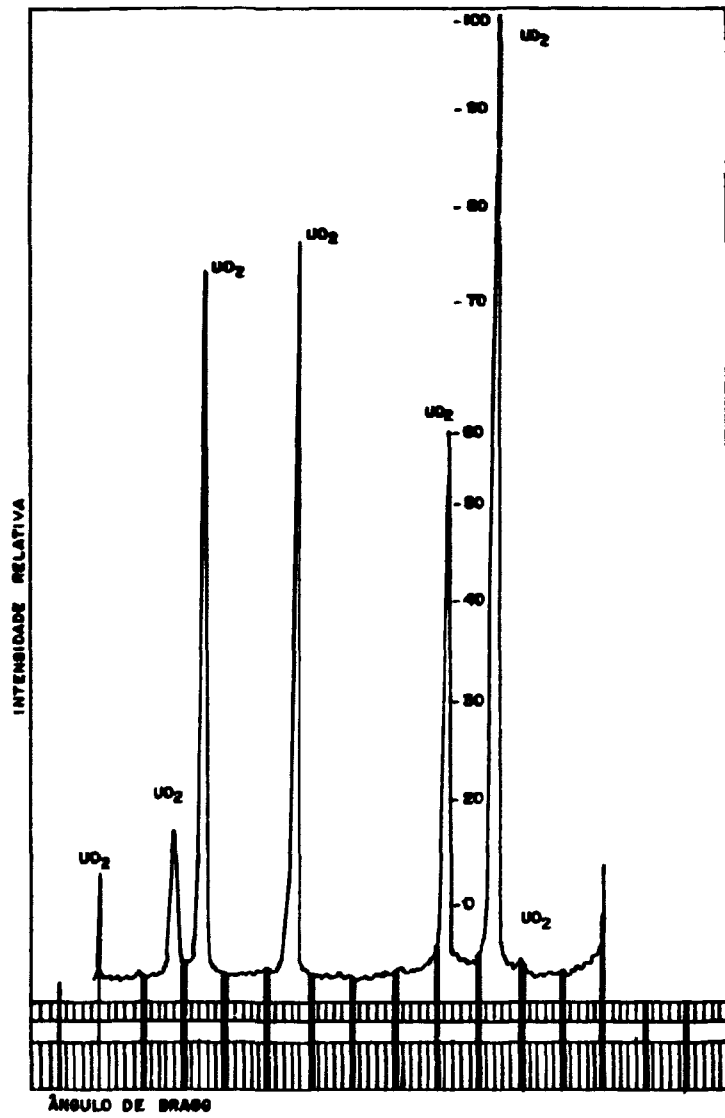


FIG. 5 : DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO UO_2 PRODUZIDO NO REATOR DE LEITO FLUIDIZADO

dução de pastilhas determinaram-se as densidades solta e batida, granulometria e superfície específica.

4.3.1. Densidade Solta e Batida.

Calculam-se as densidades solta e batida utilizando um sistema com funil e um cilindro calibrado segundo as normas ANSI/ASTM-B-212-76 (densidade solta) e ANSI/ASTM-B-527-70 (densidade batida).

4.3.2. Granulometria.

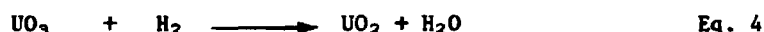
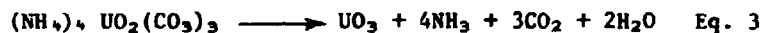
Para a determinação da granulometria do UO_2 (3) além da técnica de peneiramento utiliza-se a Balança de Sedimentação.

4.3.3. Superfície Específica.

O cálculo da superfície específica é feito baseando-se na adsorção física de nitrogênio pelas partículas de UO_2 , segundo os princípios descritos por Brunauer, Emmett e Teller (método B.E.T.).

5. DESCRIÇÃO SUCINTA DAS OPERAÇÕES DE REDUÇÃO, PIROHIDRÓLISE, RESFRIAMENTO E PASSIVAÇÃO NO PROTÓTIPO DE LEITO FLUIDIZADO

Inicia-se a adição de TCAU no reator de Leito Fluidizado na temperatura de $550^{\circ}C$. A adição é feita em pequenas quantidades de TCAU (de 100 em 100 g TCAU). Em sentido contrário, pela placa distribuidora injeta-se amônia craqueada (N_2+H_2). O TCAU adicionado sofre decomposição a UO_3 (Eq. 3) e redução ao UO_2 (Eq. 4).



Adiciona-se no reator de leito fluidizado um total de 4 kg de TCAU. Ao término dessa adição mantém-se a passagem de NH_3 craqueada por mais 1 hora, para que todo o U^{+6} , isto é todo o TCAU seja transformado em UO_2 .

Em seguida efetua-se a etapa de pirohidrólise do UO_2 para retirar o fluoreto contaminante. Isso é feito passando-se vapor d'água superaquecido ($\approx 500^{\circ}C$) no reator de leito fluidizado na temperatura de $650^{\circ}C$. O tempo mínimo necessário de passagem de vapor d'água superaquecido para que se tenha diminuído o teor de fluoreto a valores adequados (≈ 50 ppm) é de 2 horas.

Após a etapa de pirohidrólise passa-se novamente NH_3 craqueada durante 1/2 h para reduzir qualquer urânio que possa eventualmente ter sido oxidado na etapa anterior (pirohidrólise).

Efetua-se então a descarga do material para o recipiente coletor (vaso pulmão) conectado na parte inferior do reator. Após a descarga do material passa-se N_2 gasoso para resfriamento e passivação do material durante 1 h. O nitrogênio usado é o comercial e contém certa quantidade de oxigênio que provoca uma leve oxidação do Dióxido de Urânio. Isto pode ser comprovado pela média dos valores obtidos da relação O/U na tabela 1.

6. CONCLUSÃO:

Por meio dos resultados obtidos na caracterização química e física dos dióxidos de urânio obtido nas operações com o protótipo de leito fluidizado observa-se que o produto obtido atende as especificações exigidas. Portanto com o protótipo construído conseguiu-se o objetivo principal que foi o de obter dióxido de

urânio a partir de TCAU em leito fluidizado, adequado para fabricação de pastilhas sinterizadas.

Além da definição do processo químico conseguido no protótipo obtiveram-se também vários parâmetros de engenharia de processo. Tais parâmetros serão utilizados para auxiliar na construção de uma unidade piloto de leito fluidizado para produção de 27 kg de UO_2 .

Visando um aprimoramento nas operações com o protótipo de leito fluidizado efetuam-se certas modificações no sistema de alimentação de TCAU no reator e nos controladores de temperatura do forno.

7. AGRADECIMENTOS:

Os autores agradecem aos amigos Arnaldo Romualdo Trombini, Luis Fernando Zorzetto e Cláudio B.L. Junior que participaram no desenvolvimento deste trabalho e também a Srta. Izaura Borges de Souza pelo trabalho cuidadoso de datilografia.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- 1 - Dantas, J.M. Estudo e caracterização de dióxido de amônio e trióxido de urânio por termogravimetria e colorimetria exploratória diferencial. SP-IPEN/CNEN-SP, 1983 (Dissertação de Mestrado).
- 2 - Gomes, R.P. Eficiência de algumas substâncias como carreadores espectro químicos. Aplicação na análise quantitativa de dezoito elementos traços em urânio e seus compostos. SP-IPEN/CNEN-SP, 1976 (Dissertação de Mestrado).
- 3 - Leitão, C.B. Estudo da influência da secagem de amostras de UO_2 para o teste de peneiramento. SP-IPEN/CNEN-SP, 1987 (Comunicação Interna).
- 4 - Lima, N.B. Estudo da formação de solução sólida de $(U,Th)O_2$ por difração de Raios-X. SP-IPEN/CNEN-SP, 1982 (Dissertação de Mestrado).
- 5 - Pires, M.A.F & Abrão, A. Separação de cloreto e fluoreto em compostos de urânio e determinação por eletrodo seletivo de íons. Blumenau - XXIII - Congresso Brasileiro de Química, 1982.
- 6 - Riella, H.G. et alii. Análise da influência da temperatura e atmosfera no processo de redução do tricarbonato de amônio e urânio - TCAU. Florianópolis - Anais do 7º CBECIMAT - UFSC, 1986
- 7 - Santos, L.R. Preparação de tricarbonato de amônio e urânio - TCAU. SP-IPEN/CNEN-SP, 1987 (Comunicação interna).