

FABRICAÇÃO DE PÓS DE UO_2 DE ELEVADA ATIVIDADE CERÂMICA POR
MEIO DE ATOMIZAÇÃO DE SOLUÇÕES DE NITRATO DE URÂNIO

PAULO ERNESTO DE O. LAINETTI
HUMBERTO GRACHER RIELLA

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES-CNEN/SP

RESUMO

Este trabalho descreve um método de conversão direta de soluções de nitrato de urânio hexahidratado (NUH) em pós de dióxido de urânio de grau cerâmico por desnitração térmica, em um forno que combina um bocal de atomização e um leito agitado por meio de gases. Diferentemente da desnitração térmica em leito fluidizado, utilizada nas etapas do ciclo que antecedem a conversão a UFs, este processo visa a obtenção do UO_2 adequado à fabricação de pastilhas combustíveis.

INTRODUÇÃO

O ciclo do combustível, para reatores refrigerados e moderados a água leve, envolve a necessidade de um processo de reconversão de materiais provenientes das etapas preliminares de purificação e enriquecimento em UO_2 -dióxido de urânio-adequado à fabricação de pastilhas combustíveis, como pode ser observado na figura 1. Os métodos comercialmente adotados no mundo para obtenção de UO_2 com essas características podem ser divididos em processos de via úmida e processos de via seca [1,2]. Os primeiros caracterizam-se, entre outros aspectos, por apresentarem maior versatilidade, uma vez que podem partir tanto do hexafluoreto de urânio-UFs, como de soluções de nitrato de urânio hexahidratado- $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, para obtenção dos compostos intermediários que dão nome aos dois processos de precipitação mais utilizados industrialmente, ou seja, DUA- $(NH_4)_2U_2O_7$ (diuranato de amônio) e TCAU- $(NH_4)_4UO_2(CO_3)_3$ (tricarbonato de amônio e urânio). Estes precipitados são posteriormente decompostos termicamente e reduzidos para a obtenção do UO_2 adequado à fabricação de pastilhas combustíveis.

Além do gasto de reagentes, como o dióxido de carbono- CO_2 e a amônia- NH_3 , no caso do TCAU, os processos via úmida têm como característica a geração de rejeitos líquidos em quantidades relativamente grandes [3]. Os processos de via seca, por outro lado, apresentam uma limitação decorrente de só poderem utilizar o UFs como matéria-prima, necessitando de uma linha adicional para conversão do nitrato de urânio, como uma forma de reciclar os refugos do processo de fabricação de pastilhas. Isto é devido ao fato de que pelo menos uma parte destes refugos tem de ser dissolvida em ácido nítrico, resultando em soluções de nitrato de urânio hexahidratado [4]. Estes refugos ocorrem como pastilhas a verde, pastilhas sinterizadas e "lama" do processo de retificação, podendo atingir 10 % em massa do total de pastilhas produzidas. A reciclagem dos refugos por meio de um processo de via úmida gera rejeitos líquidos na forma de soluções contendo pequenas quantidades de urânio (cerca de 500 $\mu g/l$), o qual deve ser recuperado por meio de um método adequado [5]. Portanto, um processo

de conversão direta de soluções de nitrato de urânio em dióxido de urânio, sem geração de efluentes, seria extremamente vantajoso.

Provavelmente, o método mais direto e simples de converter uma solução de nitrato em óxidos na forma de pós é a desnitração térmica. Não há necessidade da utilização de reagentes químicos, sendo utilizado apenas calor no processo. Não são gerados rejeitos, e a água e os vapores de NO_x decorrentes da decomposição podem ser reconvertidos em ácido nítrico, o qual pode ser reintroduzido no processo para preparação de novas soluções de nitrato de urânio [6]. Contudo, a desnitração térmica geralmente é considerada [3,7] como geradora de pós com baixa atividade cerâmica (são pouco ativos durante a sinterização), e por isso inadequados à fabricação de pastilhas combustíveis, a não ser após intensos tratamentos de moagem, o que é indesejável do ponto de vista do processo.

A desnitração térmica em fornos de leito fluidizado, visando a obtenção de UO_3 , posteriormente reduzido a UO_2 adequado à preparação de UFs, tem sido utilizada como alternativa aos processos de precipitação [8,9,10]. As propriedades do UO_2 obtido desta forma são inadequadas à fabricação de pastilhas, devido às razões expostas acima.

A desnitração de soluções mistas (codesnitração) contendo urânio-plutônio, para a obtenção de óxidos mistos empregados como combustíveis nucleares, tem sido investigada por diversos pesquisadores, tanto em fornos de leito fluidizado [11] como utilizando aquecimento por meio de microondas [12], devido ao crescente interesse na utilização do plutônio como material físsil em reatores a água leve e ao fato do plutônio ser obtido do reprocessamento na forma de soluções de nitrato [7,13]. A codesnitração de soluções de urânio-tório também tem sido estudada, seja com a utilização de microondas [6], seja com o emprego de atomização combinada com forno de tambor rotativo, processo conhecido como FLASHCAL [14], para utilização em reatores do tipo CANDU.

Este trabalho descreve um processo de desnitração térmica de soluções de nitrato de urânio hexahidratado (NUH) em um forno que combina um bocal de atomização e um leito agitado por meio de gases. Este equipamento foi desenvolvido no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN-CNEN/SP visando a

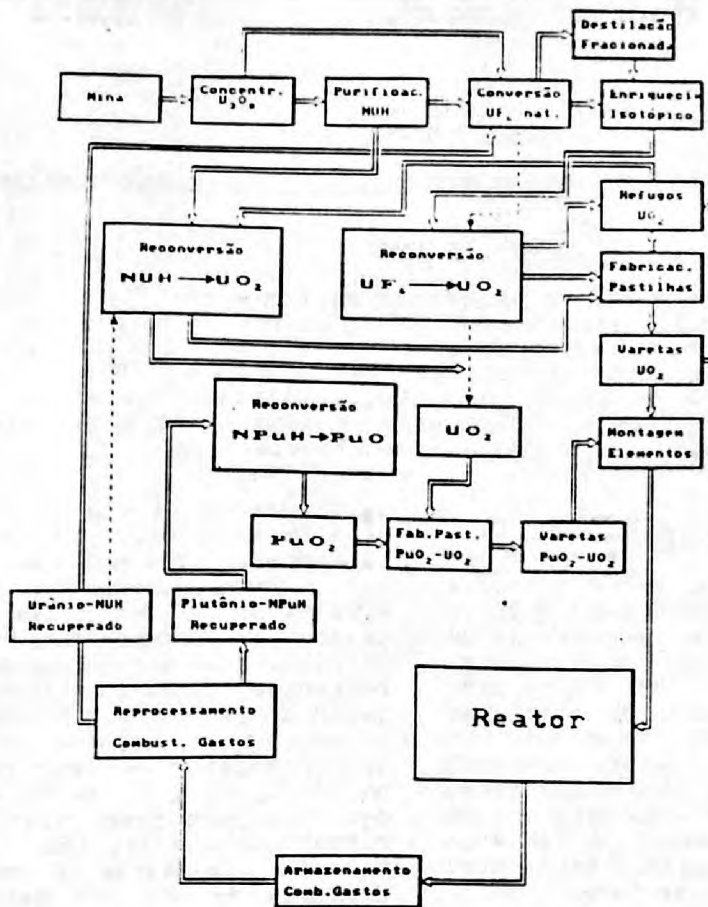


Figura 1: A reconversão como elo entre as etapas do ciclo do urânio.

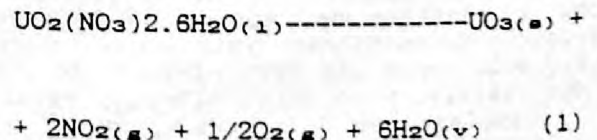
obtenção de pós de UO_2 com atividade cerâmica, de forma a reciclar os refugos do processo de produção de pastilhas combustíveis. Por meio deste método direto de conversão pode ser reduzido o número de operações necessárias à reciclagem dos refugos, que normalmente seria realizada via fabricação de TCAU, assim como pode ser significativamente reduzida a geração de efluentes. É demonstrada a viabilidade do método, sendo obtidos pós de UO_2 que podem ser adicionados ao pó de UO_2 matriz, proveniente da decomposição do TCAU, sem que haja queda nos valores da densidade das pastilhas e sem prejuízo da microestrutura. A composição química também não é significativamente alterada. Na figura 2 pode ser visto um fluxograma da produção de pastilhas e a maneira como pode ser realizada a reciclagem de material com a utilização do método desenvolvido.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Basicamente, o trabalho consistiu do projeto e construção de um equipamento para a realização da desnitração, testes operacionais para avaliar o comportamento geral da unidade, testes com variação dos parâmetros mais significativos do processo, caracterização dos pós produzidos e fabricação de pastilhas a partir destes pós [15]. A principal dificuldade associada ao trabalho decorreu de não terem sido encontradas referências bibliográficas sobre o tema. Os trabalhos cujas características mais se aproximam dizem respeito à obtenção de UO_3 para posterior redução a UO_2 , visando a fabricação de UF_4 -fluoridretação (etapas preliminares da

conversão a UF_6). As propriedades deste UO_2 não são adequadas à fabricação de pastilhas. Uma premissa básica do desenvolvimento do processo não admitia a moagem como alternativa para elevar a atividade dos pós.

Decomposição do Nitrato de Urânio. A decomposição térmica do nitrato de urânio hexahidratado ao ar, em temperaturas de 200 a 500 °C, resulta na formação de UO_3 , com liberação de NO_x e vapor d'água, e é uma etapa importante no ciclo do urânio. A reação é endotérmica, com $\Delta H = +136$ kcal/g.mol a 300 °C, podendo ser representada por [16]:



Em um reator de leito fluidizado, são produzidas gotículas de NUH, por meio de um bocal atomizador, as quais são decompostas em um fluxo de ar aquecido, que também é responsável pela fluidização das partículas de UO_3 resultantes. São utilizadas partículas de UO_3 , colocadas no interior do reator antes do início da operação, para atuarem como núcleos ("sementes") da deposição e decomposição do nitrato injetado. Obtém-se, assim, um produto de elevadas densidade e escoabilidade, com diâmetros médios de partículas da ordem de 100 a 200 micrometros (p/ produção de UF_4) [8a10]. Ainda que seja interessante concentrar

Fluxograma da Produção de Pastilhas

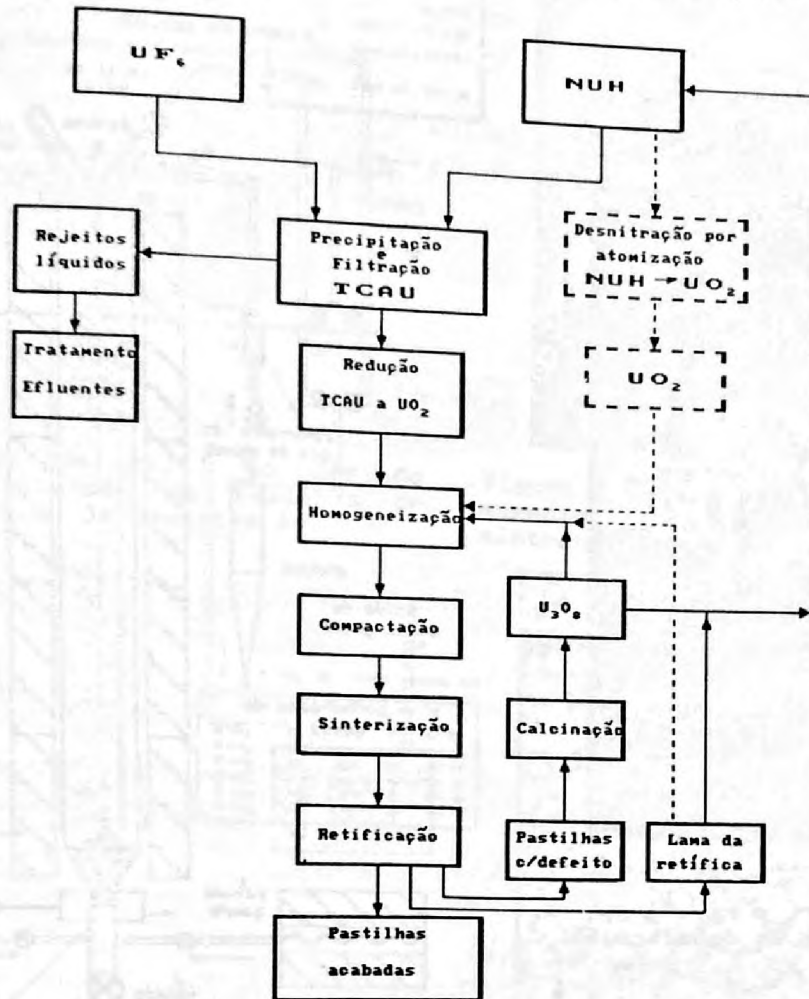


Figura 2: A desnitração do NUH como alternativa à reciclagem dos refugos da produção de pastilhas, evitando a geração de efluentes.

tanto quanto possível a solução antes da desnitração, no sentido de evitar-se um maior consumo de energia e de tempo, no equipamento utilizado para a decomposição, para evaporar o excesso de água, adotou-se no desenvolvimento deste trabalho a concentração de urânio de 400 g/l, a qual está dentro do limite de solubilidade à temperatura ambiente. Evita-se, desta maneira, a obstrução dos dutos de alimentação do líquido, decorrente da precipitação do nitrato no seu interior.

Descrição do equipamento. Na figura 3, pode-se observar a unidade de desnitração desenvolvida. Um desenho esquemático da unidade é mostrado na figura 4. O equipamento consiste de um tubo de aço inoxidável 304L posicionado verticalmente, cujo comprimento é de 2500 mm e o diâmetro interno de 150 mm. Na parte inferior do forno localiza-se uma válvula-gaveta dotada de uma placa porosa de aço inoxidável para distribuição dos gases de fluidização. Na região superior do tubo, estão localizados o bocal de atomização do tipo pneumático e os 2 sistemas de filtros porosos de aço inoxidável, para limpeza dos gases gerados no processo e os gases utilizados na fluidização. Os gases de saída do processo passam através dos filtros, em seguida por um separador do tipo ciclone, e por fim são borbulhados em um selo d'água. Os filtros dispõem de um sistema de contra-sopro, operando com N₂, para desobstrução periódica,

Tabela 1: Parâmetros das experiências de desnitração.

Procéd.	Lote	Temperaturas °C					Pressões kgf/cm ²			Vazões l/min.		
		T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅	N ₂ atom.	NUH	N ₂ atom.	NUH	N ₂	Ar
1 (desn. o/ red. ou F.L. est.)	3	650	600	800			3	2,5	30	3	30	
	4	650	500	800			3	2,5	30	2	30	
	5	650	400	800			3	2,5	30	3	30	
	6	650	300	800			3	2,5	30	3	30	
	7	650	600	800			4	2,5	30	3	30	
	8	650	500	800			4	2,5	30	3	30	
	9	650	400	800			4	2,5	30	3	30	
	10	650	300	800			4	2,5	30	3	30	
	11	650	600	800			5	2,5	40	3	30	
	12	650	500	800			5	2,5	40	3	30	
	13	650	400	800			5	2,5	40	3	30	
	14	650	300	800			5	2,5	40	3	30	
	2 (red. no. ou p/ equil.)	R19	650	600	800			3	2,5	30	3	30
		R20	650	600	800			3	2,5	30	3	30
M1		650	600	900			1	2,5	30	2	10/30	
M2		650	700	900			1	2,5	30	2	10/30	
M3		650	600	900			3	2,5	50	2	10/30	
M4		650	600	900			5	2,5	65	2	10/30	
M5		650	600	900			1	2,5	35	2	10/30	
M6		650	600	900			3	2,5	55	2	10/30	
M7	650	600	900			5	2,5	70	2	10/30		
M8	650	300	900			1	2,5	35	2	10/30		

o tempo de redução 30' Os tempos de atomização foram 15' p/ todos as experiências. ou tempo de redução 60'

sendo que os elementos filtrantes atuam alternadamente. Ao longo do comprimento do tubo estão localizados 4 grupos de resistências, cada qual com controle de temperatura independente do tipo liga-desliga, acionados por termopares de Cromel-Alumel do

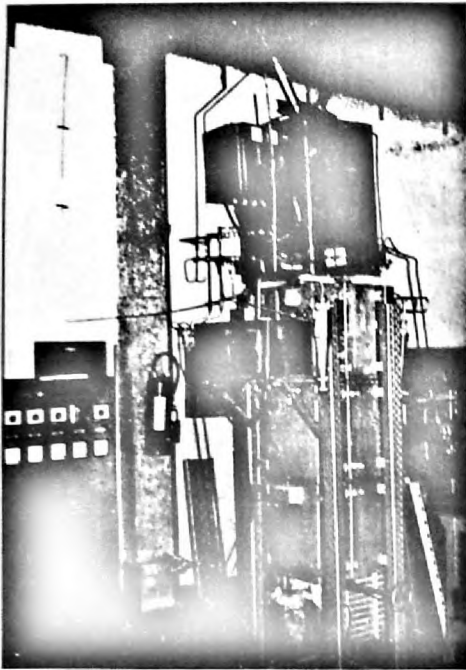


Figura 3 Unidade de desnitração.

tipo K. O forno dispõe também de um poço para introdução de termopares.

O nitrato de urânio em solução aquosa é injetado no forno por meio de um reservatório pressurizado com N_2 . A vazão de nitrato é controlada por um rotâmetro na linha de alimentação. O gás de atomização utilizado no bocal do tipo dois fluidos, cujo diâmetro do furo central para passagem do líquido é de 0,8 mm, é o nitrogênio, introduzido por um anel concêntrico ao furo de entrada do líquido. Os gases de fluidização (ar comprimido ou N_2+H_2) foram pré-aquecidos por meio de dois grupos de resistências com controle de temperatura. A potência total dos 6 grupos de resistências do equipamento é de cerca de 22 kW.

Operação do Equipamento. Foram estudados dois procedimentos operacionais. No primeiro caso, a operação foi executada utilizando-se ar comprimido como gás de fluidização e N_2 como gás de atomização. O U_3O_8 obtido foi posteriormente reduzido a UO_2 em outro equipamento (forno de leito estático). No segundo procedimento a decomposição e a redução foram ambas executadas no forno de atomização e leito fluidizado desenvolvido, através da utilização de H_2 como gás de fluidização. O primeiro procedimento foi adotado nas fases iniciais do desenvolvimento do processo por razões de economia e segurança operacional.

Os parâmetros analisados neste estudo encontram-se resumidos na tabela 1. A temperatura da região superior do forno, correspondendo à zona 4, e a vazão/pressão do gás de atomização foram objeto de investigação sistemática. A concentração do nitrato foi mantida constante.

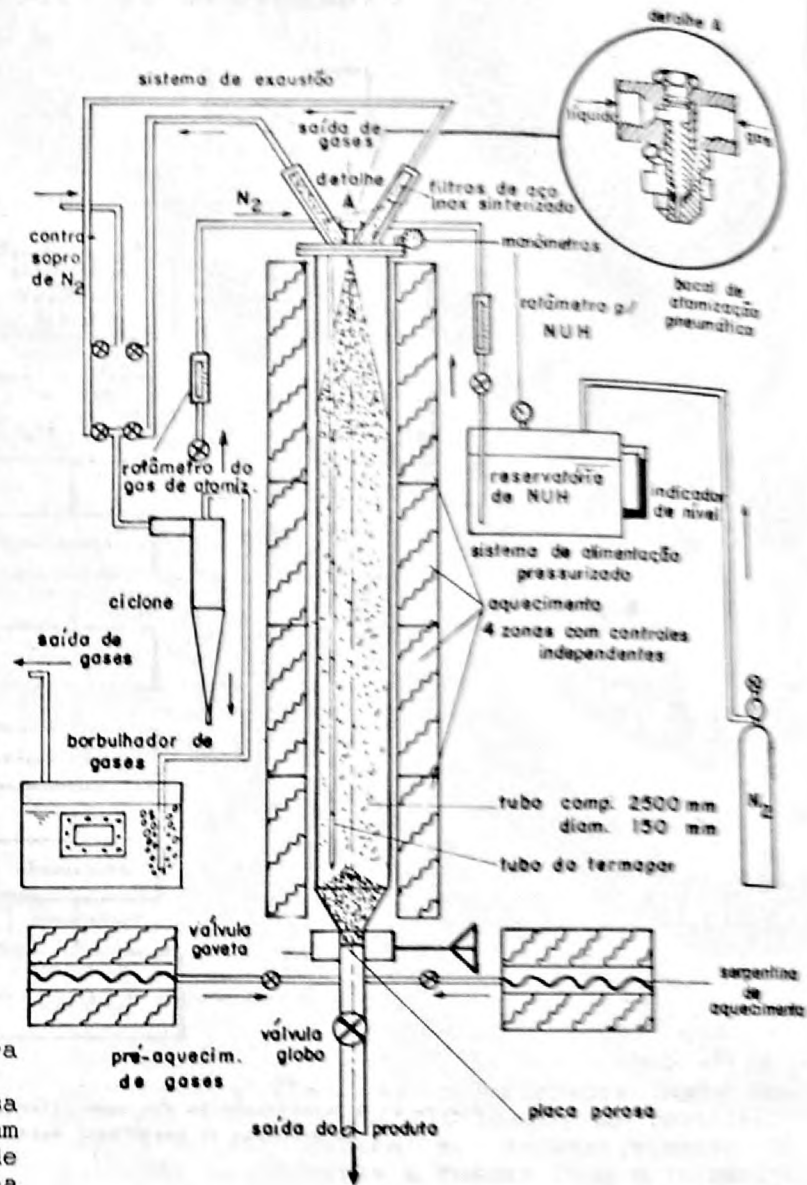


Figura 4 Desenho esquemático da unidade de desnitração.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 5 são mostrados alguns resultados das distribuições de tamanhos de partículas, para pós de UO_2 obtidos segundo o procedimento 2. O tamanho médio de partícula parece diminuir com o aumento da vazão do gás de atomização. O mesmo resultado também foi obtido com o aumento da temperatura da região superior do forno, sendo seu efeito mais pronunciado que o aumento da vazão do gás de atomização. O aumento da vazão do gás de atomização, por outro lado, parece provocar um aumento da área de superfície específica, como pode ser constatado observando-se a figura 6. Novamente, o efeito do aumento da temperatura é mais significativo que o aumento da vazão do gás de atomização. Apesar de observar-se apenas um valor de temperatura a $700^\circ C$, nesta figura, este efeito foi constatado em todos os testes efetuados. Na faixa de temperaturas estudadas, ou seja, de 300 a $700^\circ C$, a área de superfície específica aumentou sistematicamente com o aumento de temperatura.

Na figura 7, pode-se observar a morfologia típica dos pós de UO_2 obtidos por desnitração. Neste caso, a fotografia foi obtida por microscopia eletrônica de varredura

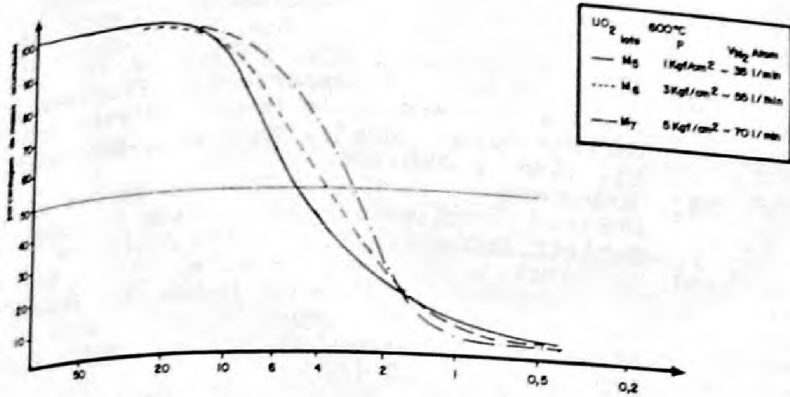


Figura 5 Influência da vazão do gás de atomização na distribuição de tamanhos de partículas de UO₂ obtido da desnitração.

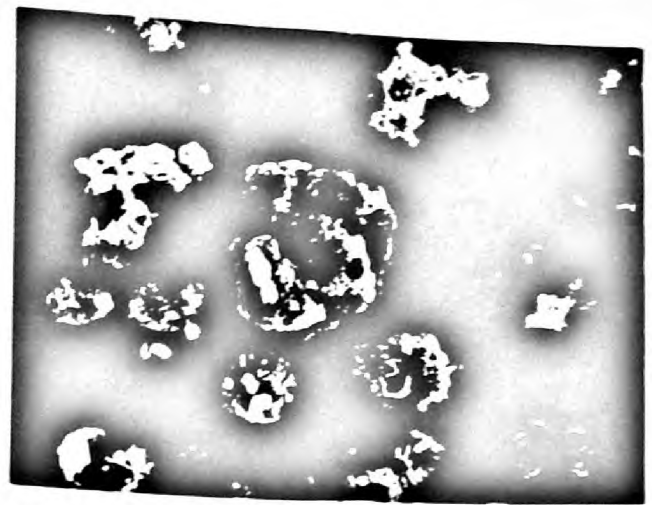


Figura 7 Pó de UO₂ obtido por desnitração, aumento de 1000 vezes em microscópio eletrônico de varredura.

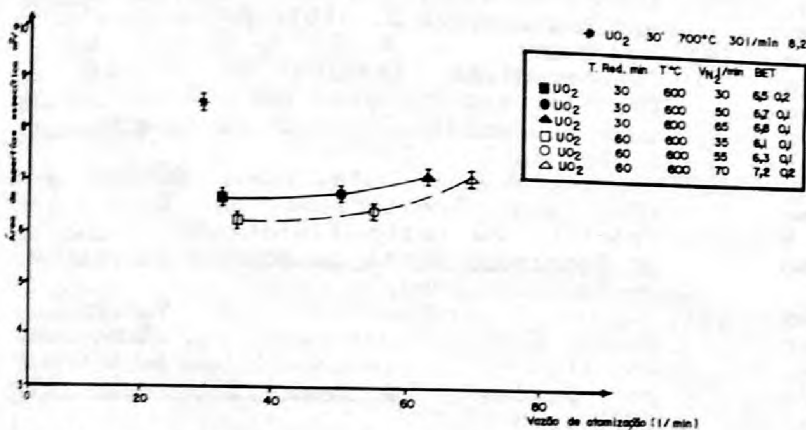


Figura 6 Influência da vazão do gás de atomização na área de sup. específica de pós de UO₂ obtidos da desnitração.

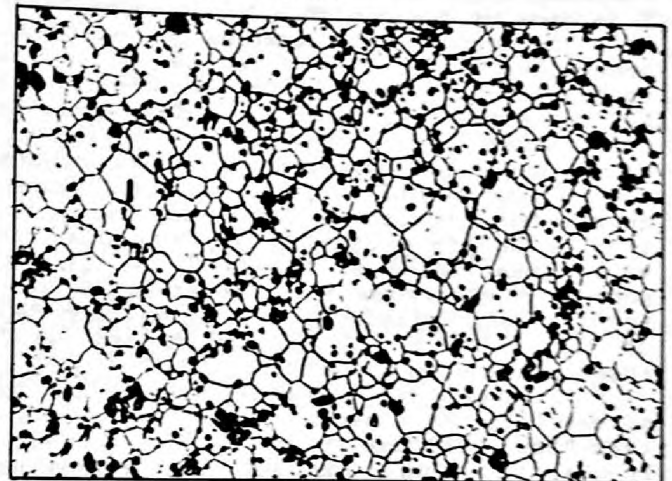


Figura 8 Microestrutura de pastilha de UO₂ sinterizada, 5% M5 + 95% ex-TCAU, por microscopia ótica e ataque térmico.

Tabela 2 : Resultados de densidade e fração em volume de poros para pastilhas fabricadas com pós da desnitração.

Lote	P ^{comp.} tf/cm ²	DU g/cm ³	DU %DT	Nº de past.	DS g/cm ³	DS %DT	Porosidade Total(XUA)	Porosidade Aberta(XPT)
M5-100%	3	4,86 ±0,05	44,4 ±0,5	6	10,22 ±0,04	94,25 ±0,44	5,75 ±0,44	6,74 ±1,97
M5- 5%	3	5,33 ±0,07	48,6 ±0,6	5	10,23 ±0,07	93,31 ±0,62	6,69 ±0,62	1,65 ±2,29
M5- 10%	3	5,35 ±0,05	48,9 ±0,5	5	10,28 ±0,03	93,78 ±0,27	6,21 ±0,27	3,88 ±2,17
M5- 50%	3	4,93 ±0,12	45,8 ±1,1	5	10,22 ±0,04	93,24 ±0,52	6,76 ±0,32	2,21 ±1,55
M6-100%	3	4,84 ±0,07	44,2 ±0,6	5	10,27 ±0,04	93,73 ±0,36	6,27 ±0,36	6,82 ±3,23
M6- 5%	3	5,43 ±0,05	49,6 ±0,5	5	10,28 ±0,04	93,78 ±0,36	6,22 ±0,36	2,84 ±2,26
M6- 10%	3	5,29 ±0,12	48,3 ±1,1	5	10,29 ±0,03	93,92 ±0,31	6,08 ±0,31	3,87 ±2,55
M6- 50%	3	5,09 ±0,05	46,4 ±0,4	5	10,19 ±0,05	93,88 ±0,46	7,08 ±0,46	2,88 ±1,99
M5-100% (PRICOMP)	3	5,23 ±0,06	47,5 ±0,8	4	10,42 ±0,10	95,03 ±0,92	4,97 ±0,92	10,02±5,16
M5-100% (carga >)	3,5	5,08 ±0,06	46,3 ±0,6	4	10,36 ±0,07	94,58 ±0,62	5,58 ±0,62	2,52 ±2,75
TCAU-100%	3	5,42 ±0,03	49,5 ±0,6	5	10,30 ±0,02	93,97 ±0,19	6,03 ±0,19	8,14 ±0,38

Obs.: DU=densidade a verde; DS=densidade sinterizada; UA=volume aparente, ou seja, U_{PARTE SÓLIDA}+U_{POROS FECHADOS}+U_{POROS ABERTOS}; PT=porosidade total. As pastilhas foram compactadas em matriz de 10,76 mm de Ø c/prensa hidr.

de um pó com aumento de 1000 vezes, para um pó produzido a 600 °C de temperatura da região superior do forno e vazão do gás de atomização de 35 l/minuto. Pode-se constatar o formato esférico de grande número de partículas. Graças a este formato, a escoabilidade dos pós foi favorecida, o que pode ser constatado no respectivo ensaio [15].

Com base nos pós de UO₂ cujas propriedades mais se assemelhavam às dos pós originados da decomposição do TCAU, escolheram-se 2 lotes (M5 e M6) para que fossem fabricadas pastilhas. Este critério foi decorrente do objetivo primordial do trabalho, ou seja, desenvolver um método de conversão direta do nitrato em dióxido de urânio, permitindo a reciclagem dos refugos. Considerou-se que, quanto maior a semelhança das propriedades destes pós com as propriedades do pó matriz (ex-TCAU), menores seriam as perturbações introduzidas no processo de fabricação de pastilhas. As pastilhas dos testes foram produzidas com 100 % de cada um dos pós M5 e M6, e em misturas de cada um destes lotes com um pó ex-TCAU, em proporções de 5, 10 e 50 % em massa (porcentagens dos pós da desnitração). Obtiveram-se 11 lotes de pastilhas, compactadas em prensa hidráulica e sinterizadas posteriormente, durante 3 horas a 1650 °C, em atmosfera de H₂. Os resultados das densidades a verde e sinterizada, bem como das frações de poros abertos e porosidade total, estão sumarizados na tabela 2. Na figura 8, pode ser observada a microestrutura de uma pastilha sinterizada, obtida da mistura de 5 % do lote M5 e de 95 % do pó ex-TCAU (porcentagens em massa).

Apesar dos testes iniciais terem apresentado uma elevação nos teores de algumas impurezas metálicas, como: Fe, Cr, Ni, Al, Mg, Zn e Cu; os índices de contaminação decresceram a cada corrida de teste realizada, obtendo-se valores abaixo dos especificados na norma ASTM.

CONCLUSÕES

A principal dificuldade, no emprego da desnitração térmica como método de produção de pós de UO₂ adequados à fabricação de pastilhas combustíveis, reside na baixa atividade cerâmica dos produtos, segundo diversos autores. Tal afirmação fundamenta-se em testes realizados com pós produzidos visando-se propriedades adequadas à fluoridretação, fundamentalmente diferentes das objetivadas na produção de pastilhas. A concepção de um equipamento com características adequadas, aliada à otimização de parâmetros, como a temperatura e a vazão dos gases de atomização, utilizados no processo, permitiu que fossem produzidos pós com propriedades muito próximas às dos pós ex-TCAU. Dessa forma, foi demonstrado que a reciclagem dos refugos por este novo método é viável, não sendo necessárias operações indesejáveis, como a moagem.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Assman, H., "Überblick über Zusammenhänge zwischen LWR-Brennstoff Eigenschaften und Verfahrensabläufen bei der Brennstoffproduktion", *Journal of Nuclear Materials* 106, 1982, p.15-34.
- [2] Bairiot, H., Vanderborck, Y., Dumbruch, G., "Performance-Related Characteristics of Water Reactor Fuel", *Journal of Nuclear Materials* 106, 1982, p.35-44.
- [3] Haas, P.A., "A Comparison of Processes for the Conversion of Uranyl Nitrate into Ceramic-Grade UO₂", *Nuclear Technology* 81, 1988, p.393-406.
- [4] Brandberg, S.G., "The Conversion of Uranium Hexafluoride to Uranium Dioxide", *Nuclear Technology* 18, 1973, p.177-184.
- [5] Lainetti, P. e Riella, H.G., "Preparation of Ceramic Grade UO₂ Powder by Atomization from Uranyl Nitrate Solutions", *Journal of Nuclear Materials* 178, 1991, p.135-142.
- [6] Palmer, B.J.F., Bahen, L.E., Celli, A., "Thoria-Urania Powders Prepared via Bulk Microwave Denitration", *Ceramic Bulletin* 8, V.63, 1984, p.1030-1034.
- [7] Leblanc, J.M. and Bemden, E.V., "Chemical Aspects of Mixed Oxide Fuel Production", *Radiochimica Acta* 25, 1978, p.153-160.
- [8] Jonke, A.A., Petkue, E.J., Loeding, J.W., Lawroski, S. "The Use of Fluidized Beds for Continuous Drying and Calcination of Dissolved Nitrate Salts", *Nuclear Science and Engineering* 2, 1957, p.303-319.
- [9] Wildhagen, G. R. S. e Silva, G.C., "Decomposição Térmica do Nitrato de Urânio pelo Processo Spray-Dryer", *Anais do 2º Congresso Geral de Energia Nuclear*, R. de Janeiro, 1988.
- [10] Santos, W.R. e Costa, P.A., "Obtenção de UO₂ por Desnitração do Nitrato de Urânio, em Leito Fluidizado", *Anais do 3º Congresso Geral de Energia Nuclear*, R. de Janeiro, 1990.
- [11] Levitz, N., Grosvenor, D.E., Vogler, S., Teats, S.G., Quatropani, N., "Continuous Conversion of Uranium/Plutonium Nitrates to Oxides", *Nuclear Technology* 20, 1973, p.60-63.
- [12] Koizumi, M., Ahtsuka, K., Isagawa, H., Akyama, H., Todokoro, A., "Development of a Process for the Co-Conversion of Pu-U Nitrate Mixed Solutions to Mixed-Oxide Powder Using a Microwave Heating Method", *Nuclear Technology* 61, 1983, p.55-70.
- [13] Lerch, R.E. and Norman, R.E., "Nuclear Fuel Conversion and Fabrication Chemistry", *Radiochimica Acta* 36, 1984, p.75-88.
- [14] Sridhar, T.S., "The Flashcal Process for the Fabrication of Fuel-Metal Oxides Using the Whiteshell Roto-Spray Calciner", *Nuclear Technology* 80, 1988, p.451-461.
- [15] Lainetti, P. E. O., "Desenvolvimento do Processo de Produção de Pós de UO₂, a Partir de Nitrato de Urânio, via atomização", *Dissertação de Mestrado*, IPEN, S.Paulo, 1991.
- [16] Hartland, S. and Nesbitt, R.J., "Thermal Decomposition of Uranyl Nitrate Hexahydrate", *J. appl. Chem.* 14, 1964, p.406-412.

SUMMARY

A method of direct conversion of uranyl nitrate hexahydrate (UNH) solution to ceramic grade uranium dioxide powders by thermal denitration in a furnace that combines atomization nozzle and a gas stirred bed is described. The main purpose of this work is to show that this alternative process is technically viable, specially if the recovery of the scrap generated in the nuclear fuel pellet production is required, without further generation of new liquid wastes.