

BR 9127161

INIS - BR - - 2655

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

UNIDADE PILOTO DE OBTENÇÃO DO TRICARBONATO DE AMÔNIO E URANILO

LAURO ROBERTO DOS SANTOS

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para a obtenção do Grau de
Mestre em Tecnologia Nuclear.

Orientador : *Dr. Humberto Gracher Riello.*

SÃO PAULO

1989

PILOT SCALE PLANT FOR PREPARATION OF AMMONIUM URANYL CARBONATE

LAURO ROBERTO DOS SANTOS

ABSTRACT

The procedure adopted for obtaining Ammonium Uranyl Carbonate (AUC) from uranium hexafluoride (UF_6) or aqueous solutions of uranyl nitrate ($UO_2(NO_3)_2$) is described in the present work.

This procedure involves the precipitation of AUC in a chemical reactor by the addition of gaseous UF_6 or solutions of uranyl nitrate to NH_3 and CO_2 gases in a solution containing ammonium bicarbonate, where pH and temperature are controlled.

Details regarding the characterization and quality control methods in the preparation of AUC are presented along with yours physical and chemical properties. Some informations about effluents generated during the process are presented too.

An attempt is made to correlate the parameters involved in the precipitation process fo AUC and yours characteristics.

UNIDADE PILOTO DE OBTENÇÃO DO TRICARBONATO DE AMÔNIO E URANILO

LAURO ROBERTO DOS SANTOS

RESUMO

Neste trabalho descreve-se o procedimento para a obtenção do Tricarbonato de Amônio e Uranilo (TCAU) a partir do hexafluoreto de urânio (UF_6) ou de soluções aquosas de nitrato de urânio ($UO_2(NO_3)_2$).

Este procedimento envolve a precipitação do TCAU em um reator químico por meio da adição do hexafluoreto de urânio gasoso, ou de uma solução de nitrato de urânio, e dos gases amônia e dióxido de carbono, em uma solução de bicarbonato de amônio, com pH e temperatura controlados.

Apresenta-se também informações sobre os métodos de caracterização e controle de qualidade do TCAU, sobre suas propriedades físicas e químicas e algumas informações sobre os efluentes gerados.

Procurou-se, ainda, fazer uma correlação entre a variação dos parâmetros do processo de precipitação do TCAU com suas propriedades.

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Humberto G. Riella, pela orientação e apoio,

Ao Msc. Reginaldo P. Gomes pelas sugestões e colaboração,

Ao Eng. Adolfo de Aguiar Braid pelo incentivo,

Ao Dr. Claudio Rodrigues, superintendente do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, pela oportunidade,

À Marycel E. B. Figols pela presteza na compilação desse trabalho,

À todos meus amigos e colegas que de alguma maneira colaboraram para a execução dessa tarefa.

**Aos meus pais
Lauro e Elfrieda,
a José Carlos
e a Teca**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**UNIDADE PILOTO DE OBTENÇÃO DO TRICARBONATO DE
AMÔNIO E URANILO**

LAURO ROBERTO DOS SANTOS



**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para a obtenção do
Grau de Mestre em Tecnologia
Nuclear.**

Orientador: Dr. Humberto Gracher Riella

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP - IPEN

SÃO PAULO

1989

ÍNDICE

	página
I. INTRODUÇÃO	1
I.1. Aspectos Gerais	1
I.2. Objetivo	2
II. DESCRIÇÃO GERAL DO CICLO DO COMBUSTÍVEL PARA REACTORES REFRIGERADOS A ÁGUA LEVE EMPREGANDO UO₂ COMO COMBUSTÍVEL	 5
II.1. Prospecção	5
II.1.1 Seleção da Área	6
II.1.2. Prospecção Geral	6
II.1.2.1 Prospecção aérea geral	7
II.1.2.2. Geoquímica estratégica	7
II.1.2.3. Prospecção auto transportada	7
II.1.3. Prospecção de Detalhe	8
II.1.4. Prospecção Sistemática	8
II.2. Beneficiamento	9
II.2.1. Operações Físicas	9
II.2.2. Operações Químicas	10
II.2.2.1. Lixiviação	11
II.3. Purificação	13
II.3.1. Precipitação	14

	página
II.3.2. Troca Iônica	15
II.3.3. Extração com Solventes	15
II.4. Conversão	17
II.5. Enriquecimento	22
II.5.1. Difusão Gasosa	22
II.5.2. Centrifugação Gasosa	25
II.5.3. Jato Centrífugo	25
II.6. Elemento Combustível	27
II.6.1. Combustível Nuclear	28
II.7. Reprocessamento do Combustível Nuclear	31
II.7.1. Transporte	33
II.7.2. Resfriamento	33
II.7.3. <i>Head-end</i> ou Operações Preliminares	33
II.7.4. Processo de Separação (U, Pu, produtos de fissão)	35
II.7.4.1. Processo Purex de Dois Ciclos	36
II.7.4.2. Processo Purex de Três Ciclos	37
III. PROCESSOS INDUSTRIAIS PARA CONVERSÃO DE UF ₆ A UO ₂	38
III.1. Via Úmida	40
III.2. Via Seca	42
IV. PROCESSOS PARA PRODUÇÃO DE TCAU	47
IV.1. Descrição do Processo Para Produção de TCAU a Partir do UF ₆	48
IV.1.1. Evaporação do UF ₆	49

	página
IV.1.2. Precipitação do TCAU	49
IV.1.3. Filtração e Lavagem do TCAU	52
IV.1.4. Lavagem dos Gases	55
IV.2. Descrição do Processo Para Produção de TCAU a Partir do $UO_2(NO_3)_2(NU)$	57
IV.3. Fluxograma do Processo Para Produção do TCAU	58
IV.4. Equipamentos	62
IV.5. Matérias Primas	67
V. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO TRICARBONATO DE AMÔNIO E URANILO	69
V.1. Identificação do Composto	71
V.2. Caracterização Química	71
V.2.1. Teor de Fluoreto	72
V.2.2. Teor de Nitrato	73
V.2.3. Impurezas Metálicas	73
V.2.4. Teor de Umidade	74
V.3. Caracterização Física	75
V.3.1. Área de Superfície Específica	75
V.3.2. Distribuição Granulométrica	76
V.3.3. Análise Termoanalítica	77
VI. ANÁLISE DOS PARÂMETROS DO PROCESSO PARA A PRECIPITAÇÃO DO TCAU	79
VI.1. Recirculação	79

	página
VI.2. pH de Precipitação	80
VI.3. Temperatura de Precipitação e Vazão do UF₆	83
VI.3.1. Redução do TCAU a UO₂	84
VI.3.2 Compactação e Sinterização do UO₂	88
VI.4. Lavagem do TCAU	91
VI.4.1. Lavagem com NH₄HCO₃ – 1,0M	92
VI.4.2 Lavagem com Etanol Anidro	93
VI.5. Comparação dos Teores das Impurezas Metálicas	
Obtidas no TCAU com os Valores Típicos	
Mostrados no Capítulo V	95
VI.6. Composição dos Efluentes Gerados pela Unidade	
Piloto de Produção de TCAU do IPEN/CNEN–SP	96
VII. COMENTÁRIOS FINAIS	98
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101
TABELAS	
1. Características do Pó de UO₂ Proveniente do Processo	
DUA, TCAU e IDR	46
2. Principais Propriedades Físicas do TCAU	70
3. Principais Propriedades Químicas do TCAU	70
4. Testes de Precipitação do TCAU Variando-se a Vazão	
de UF ₆ e Temperatura de Precipitação	83
5. Área de Superfície Específica dos Lotes de UO₂	86
6. Solubilidade do TCAU na Água e em Soluções de	

	página
Bicarbonato de Amônio	92
7. Variação da Concentração de Urânio no Etanol com o Tempo	94
8. Calcinação do TCAU a U_3O_8 para Determinação da Umidade	95
9. Comparação dos Teores de Impurezas Metálicas Obtido no TCAU com os Valores Típicos	96
10. Composição Média dos Efluentes do TCAU Obtido a Partir do UF_6	97
11. Composição Média dos Efluentes do TCAU Obtido a Partir do NU	97

FIGURAS

1. Ciclo do Urânio Para Reatores que Utilizam UO_2 como Combustível	3
2. Diagrama de Blocos do Processo de Purificação por Troca Iônica	16
3. Esquema de Precipitação Contínua do DUA	18
4. Desenho Esquemático do Forno de Cinta Móvel	19
5. Reator de Leito Móvel Utilizado na Produção de Tetrafluoreto de Urânio (UF_4)	21
6. Desenho Esquemático da Unidade de Produção de Hexafluoreto de Urânio (UF_6)	23
7. Desenho Esquemático do Processo de Difusão Gasosa	24
8. Esquema da Circulação do UF_6 no Interior da	

	página
Centrífuga	25
9. Princípio de Separação por Simples Deflexão	27
10. Fluxograma de Fabricação do Combustível Nuclear	32
11. Diagrama de Blocos das Principais Etapas de Conversão do UF ₆ /NU a Pastilhas	39
12. Conversão de UF ₆ /UO ₂ (NO ₃) ₂ a DUA	40
13. Conversão de UF ₆ /UO ₂ (NO ₃) ₂ a TCAU	41
14. Conversão de UF ₆ a UO ₂ por Leito Fluidizado	42
15. Conversão de UF ₆ a UO ₂ por Forno Rotativo(IDR)	43
16. Efeito do pH de Precipitação sobre as Propriedades Físicas do DUA	45
17. Diagrama de Blocos da Produção de TCAU a Partir do UF ₆	56
18. Diagrama de Blocos da Produção de TCAU a Partir do UO ₂ (NO ₃) ₂	59
19. Fluxograma da Unidade Piloto de Produção de TCAU	60
20. Reator de Precipitação do TCAU	64
21. Torta de TCAU Dentro do Filtro	64
22. Vista Frontal do Filtro	65
23. Sistema de Vácuo	65
24. Autoclave para o Cilindro 5A	66
25. Vasos de Estocagem	66
26. Difratoograma Típico do TCAU	72
27. Curva Típica da Distribuição Granulométrica do	

	página
TCAU	77
28. Análise Termoanalítica do TCAU	78
29. Foto (MEV) dos Cristais de TCAU(Aumento 2000X)	81
30. Difrátograma do TCAU com $(\text{NH}_4)_3\text{UO}_2\text{F}_5$	82
31. Pó de TCAU do Lote A (Aumento 2000X)	84
32. Pó de TCAU do Lote B (Aumento 2000X)	85
33. Pó de TCAU do Lote E (Aumento 2000X)	85
34. Distribuição Granulométrica do Pó de UO_2 —Lote A	87
35. Distribuição Granulométrica do Pó de UO_2 —Lote B	88
36. Variação da Densidade das Pastilhas "Verdes" (% da Densidade Teórica, DT) com a Pressão de Compactação	90
37. Variação da Densidade das Pastilhas Sinterizada (% da Densidade Teórica, DT) com a Variação da Densidade da Pastilha "Verde" (% da Densidade Teórica, DT)	91

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

I.1. ASPECTOS GERAIS

Até a segunda guerra mundial os minérios de urânio constituíam apenas uma fonte comercial do elemento químico rádio para aplicação em cerâmicas e fotografias. A partir desse fato houve um sensível aumento do interesse pelo urânio como fonte geradora de energia, estimulando-se a pesquisa e incentivando-se a exploração de seus minérios e de outros minérios contendo urânio. Com a crise do petróleo, houve um aumento ainda maior desse interesse pela energia nuclear.

Muitos materiais antes de se tornarem um produto, ou semi-produto, passam por uma série de etapas de transformações físicas e químicas. O conjunto dessas etapas, para o caso do urânio ou outro material radioativo, envolvendo desde a localização e lavra da jazida até o tratamento do combustível irradiado é chamado de Ciclo do Combustível.

Existem inúmeros ciclos do combustível, sendo os principais o do urânio, do tório, do urânio-plutônio e urânio-gadolíneo.

No caso do ciclo do combustível para reatores refrigerados a água leve, que utilizam pastilhas de UO_2 como combustível, as principais etapas são: prospecção, beneficiamento do minério, purificação do urânio, produção de UO_3 , UO_2 , UF_4 , UF_6 , o enriquecimento do UF_6 no isótopo ^{235}U , produção de $(\text{NH}_4)_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ (Tricarbonato de Amônio e Uranilo - TCAU), produção de UO_2 , fabricação do elemento combustível e seu tratamento após o uso no reator. A Figura 1, apresenta de forma esquemática o ciclo do urânio para reatores que utilizam UO_2 como combustível.

I.2. OBJETIVO

O presente trabalho objetiva descrever o procedimento para a obtenção de Tricarbonato de Amônio e Uranilo (TCAU) a partir do UF_6 , ou de uma solução de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, na unidade piloto instalada no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP).

Como as características físicas (distribuição granulométrica, forma das partículas e área de superfície específica) e as características químicas (umidade, teor de fluoreto e pureza) do TCAU determinam o grau de qualidade do pó de UO_2 , procurou-se também neste trabalho correlacionar os principais parâmetros do processo de obtenção do

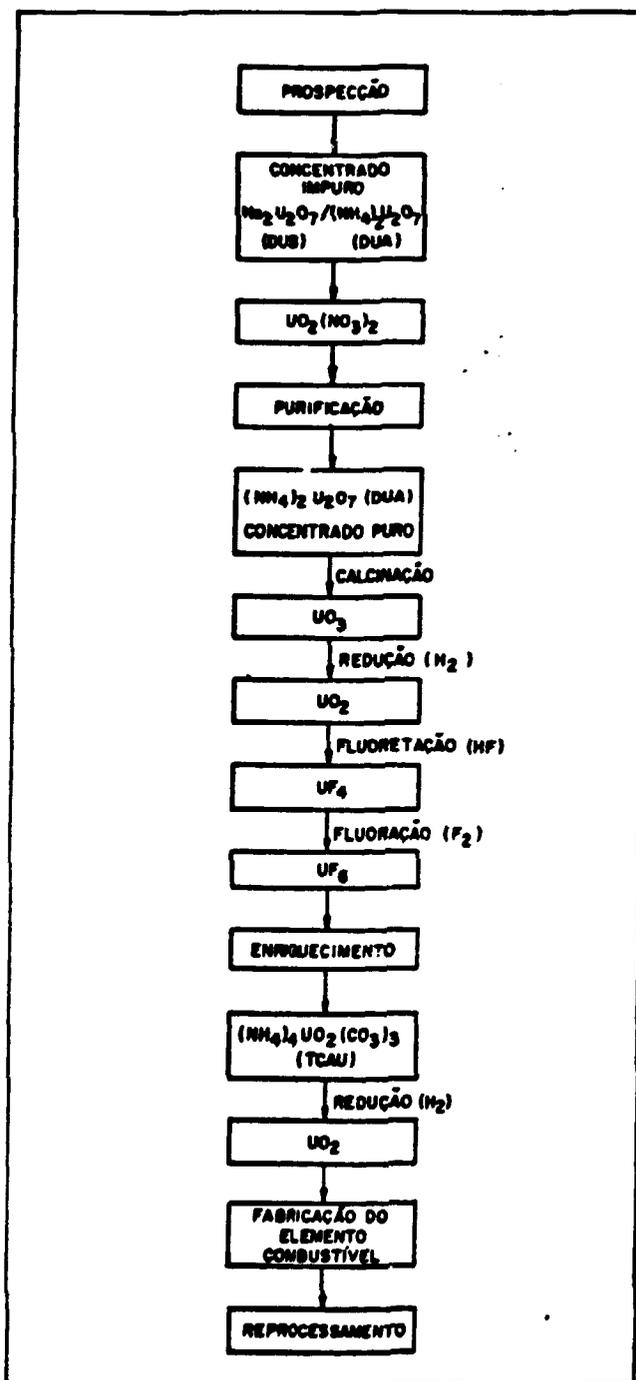


FIG. 1 - CICLO DO URÂNIO PARA REATORES QUE UTILIZAM UO_2 COMO COMBUSTÍVEL

TCAU, como temperatura de precipitação e vazão de UF_6 , com as suas propriedades físicas e químicas e conseqüentemente com as do pó de UO_2 .

CAPÍTULO II

DESCRIÇÃO GERAL DO CICLO DO COMBUSTÍVEL PARA REATORES REFRIGERADOS A ÁGUA LEVE EMPREGANDO UO_2 COMO COMBUSTÍVEL 1.2.3.4.5

O ciclo do combustível consiste no conjunto de transformações sofridas pelo material antes, durante e após sua permanência no reator nuclear. Esse ciclo envolve as seguintes etapas: prospecção, beneficiamento, purificação, conversão, separação isotópica, preparação dos óxidos, fabricação do elemento combustível e reprocessamento do combustível nuclear.

II.1. PROSPECÇÃO 1.6

A prospecção consiste no trabalho realizado desde o reconhecimento de uma certa área de terra com o objetivo de descobrir

indícios da presença do mineral, até a exploração da jazida, passando pelas fases intermediárias de sondagem e avaliação económica. A prospeção dos minerais nucleares distingue-se da dos outros minerais por serem estes radioativos e, poderem por isso, serem detetados por instrumentos especiais, como detetores de radiação α ou γ .

A prospeção compreende quatro estágios bem definidos que serão descritos a seguir de forma sucinta.

II.1.1. Seleção da Área

Consiste na análise rigorosa, de acordo com critérios geológicos, de todos os antecedentes disponíveis da região tais como: bibliografias, mapas geológicos regionais, mineralização, localização geográfica e facilidade de operação.

II.1.2. Prospeção Geral

É o reconhecimento da região para a seleção de áreas favoráveis a aplicação de métodos específicos. É uma combinação do reconhecimento geológico com o exame radiométrico. É subdividida em:

II.1.2.1. Prospecção aérea geral

Consiste em se fazer a cobertura aeroradiométrica em malhas sistemáticas e proceder a contagem geral ou gamaespectrometria. É o método mais usado na exploração de grandes áreas da ordem de 1000 Km². É um dos métodos mais sensíveis para detecção de anomalias radioativas.

II.1.2.2. Geoquímica estratégica

Nesta fase é feita a análise do teor geoquímico do U em amostras de água, aluviões e solos, em malhas espaçadas segundo critérios pré-determinados.

II.1.2.3. Prospecção auto transportada

É utilizada em substituição ou complementação da prospecção aérea, onde são percorridas todas as estradas e caminhos transitáveis da área escolhida, registrando toda anomalia em uma carta base.

II.1.3 Prospecção de Detalhe

Nesta fase faz-se a comprovação dos indícios através de uma análise detalhada das anomalias encontradas. As anomalias encontradas pela cobertura aerorodiométrica é agora verificada no terreno com o objetivo de se determinar a sua possível causa e adicionar essas informações àquelas obtidas durante a prospecção auto transportada, já que as anomalias encontradas naquele procedimento devem ser verificadas imediatamente após sua descoberta.

Faz-se também a prospecção geoquímica de detalhe que se baseia na análise do teor de urânio nos produtos de alterações das rochas transportados pela rede de drenagem, na forma de partículas, ou em suspensão. A coleta de amostras nesse caso se faz em malha cerrada de distanciamento da ordem de um metro.

II.1.4. Prospecção Sistemática

Esta fase compreende basicamente no mapeamento topográfico, geológico, radiométrico e coletas de amostras radioativas para a determinação de urânio ou qualquer outro material de interesse.

O resultado das análises quando correlacionados a fatores geológicos, ajuda a estimar a potencialidade da área através de uma avaliação qualitativa. Como resultado da fase de prospecção e avaliação qualitativa obtém-se superfícies menores para a exploração física.

II.2. BENEFICIAMENTO 1-6

É um conjunto de operações destinadas a aumentar o teor do minério desejado, facilitando assim as operações extrativas que se seguirão e reduzindo a quantidade de material não desejado. Consiste portanto de um conjunto de operações físicas e químicas geralmente realizadas próximo às jazidas.

II.2.1. Operações Físicas

É a primeira etapa de beneficiamento de um minério e tem como objetivo a fragmentação deste, a um estado que permita a liberação de seus constituintes mineralógicos de interesse através de tratamentos químicos.

As principais operações físicas são:

– **britagem**: realizada por britadores de mandíbulas ou giratórios,

– **moagem**: realizada por meio de moinhos de bolas, discos, martelos, etc,

– **classificação granulométrica**: realizada por grelhas, peneiras vibratórias, ciclones, etc,

– **operação de concentração do minério**: é a separação dos minerais em grupos ou individualmente utilizando-se das diferentes propriedades elétricas e/ou magnéticas, das diferenças de densidades, etc.

II.2.2. Operações Químicas

O minério tratado fisicamente é então submetido ao tratamento químico. A etapa química objetiva obter compostos de urânio (óxidos, sais) ou soluções com quantidades de material inerte que varia de 1 a 5%, ou seja, é uma etapa de concentração do material em urânio.

O principal processo de separação do urânio do minério já tratado fisicamente é a lixiviação ácida ou alcalina. A recuperação do urânio da lixívia é feita através da extração por solventes ou troca

iônica 7.8.9.10.

II.2.2.1. Lixiviação

A lixiviação consiste no ataque químico dos minérios com dissolução seletiva dos mesmos. Os principais agentes usados são ácidos sulfúrico, nítrico e clorídrico (lixívia ácida) e também carbonatos alcalinos, principalmente uma mistura de carbonato e bicarbonato de sódio (lixívia alcalina). O tipo de reagente usado depende da natureza do mineral de urânio e da ganga.

Como o conteúdo de urânio é de baixa porcentagem por tonelada de minério, a quantidade necessária de reagente de lixívia geralmente é grande. Por isso é muito importante o uso de um reagente de baixo custo, prontamente disponível no mercado e de fácil regeneração. Existem basicamente duas técnicas para recuperação do urânio da lixívia, troca iônica e extração por solventes.

A recuperação do urânio da lixívia por troca iônica consiste em operar colunas, preenchidas com uma resina adequada, em ciclos de adsorção, lavagem, eluição e regeneração.

– adsorção: é passagem da solução através da coluna com a retenção do íon desejado,

- lavagem: é a passagem de uma solução através da coluna para retirar a solução intersticial e algum íon indesejado que tenha sido retido,

- eluição: é a passagem de uma solução através da coluna para retirar o íon desejado retido durante a adsorção,

- regeneração: é a recuperação da resina passando por ela uma solução adequada preparando-a para o próximo ciclo.

A recuperação do urânio por extração por solventes baseia-se na solubilidade preferencial do urânio em determinados tipos de solventes orgânicos. Os solventes mais usados são os ésteres de ácidos fosfóricos, aminas e cetonas. São geralmente usados com diluentes como o querosene e/ou varsol que melhoram as características físicas do solvente.

O contato da fase aquosa com a fase orgânica pode ser feita de maneira contínua ou descontínua, em contra corrente, utilizando-se colunas pulsadas, misturadores decantadores ou extratores centífugos.

A reversão geralmente é obtida fazendo-se o contato da solução orgânica com água ou com uma solução de 2 a 5% de Na_2CO_3 .

Dependendo do processo a ser utilizado na purificação, etapa posterior ao beneficiamento, e dependendo do tempo de

estocagem e da distância que o material será transportado, o urânio da solução aquosa obtida pode ser precipitado na forma de $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ (DUS – Diuranato de Sódio) ou $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ (DUA – Diuranato de Amônio). Esse precipitado é mundialmente conhecido como *yellow cake*.

II.3. PURIFICAÇÃO ^{1.6}

A etapa de purificação dos materiais nucleares é de suma importância devido a dois aspectos principais:

- a influência que a impureza terá no processo de produção do combustível,
- a influência que a impureza terá no comportamento do combustível durante seu uso no reator.

Com relação ao primeiro aspecto, alguns elementos que não seriam prejudiciais sob o ponto de vista nuclear tais como carbono, nitrogênio, hidrogênio, enxofre, fósforo e manganês devem ser mantidos em baixas concentrações devido aos efeitos prejudiciais sobre as propriedades mecânicas do combustível. Outros elementos como fluor e cloro deverão ter suas concentrações reduzidas devido à corrosão por eles causada nos equipamentos e instrumentos.

No segundo caso tem-se a preocupação de minimizar a influência das impurezas que possam interferir na taxa de absorção de nêutrons, principalmente no caso de combustíveis a base de urânio natural, onde a disponibilidade de material físsil (^{235}U) é limitada.

De um modo geral, os métodos de purificação de materiais nucleares são: precipitação, troca iônica e extração por solventes 7.8.9.10.

II.3.1. Precipitação

As soluções de urânio resultantes da etapa de concentração, podem ser purificadas de acordo com uma série de operações como é descrito a seguir:

– precipitação do urânio na forma de peróxido ($\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), por meio de H_2O_2 ,

– a seguir faz-se a dissolução do peróxido com ácido nítrico e concentra-se a solução até o valor desejado,

– faz-se a extração do urânio com éter dietílico em uma operação simples,

– lava-se a fase orgânica, para a remoção de impurezas, com um pequeno volume de água quente,

– faz-se a reversão do urânio da fase orgânica para a fase aquosa com grande volume de água fria,

– precipita-se o urânio purificado, da fase aquosa, na forma de DUA (diuranato de amônio) pela adição de NH_4OH .

II.3.2. Troca Iônica

Em geral, os concentrados de urânio vêm acompanhados principalmente com tório e terras raras. A purificação neste caso pode ser feita como mostra a Figura 2.

II.3.3. Extração com Solventes

É o processo de purificação do urânio mais utilizado devido ao seu alto rendimento e eficiência, independentemente da origem do concentrado utilizado como material de partida.

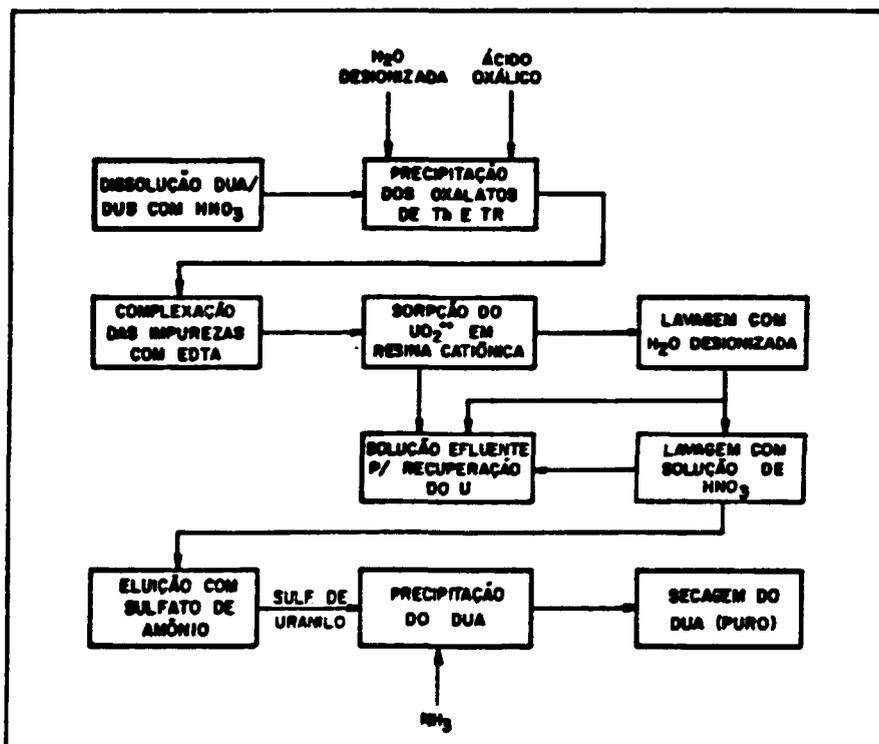


FIG. 2 - DIAGRAMA DE BLOCOS DO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO POR TROCA IÔNICA

O solvente mais utilizado é o fosfato de tri-*n*-butila (TBP) diluído em querosene.

Nesse processo, o concentrado de urânio, é dissolvido em ácido nítrico e a solução resultante é levada para uma coluna de extração. Nesta, a solução aquosa de nitrato de urânio é colocada em contato com uma solução de TBP/querosene em contra corrente. O nitrato de urânio forma o complexo $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$, que é insolúvel em querosene e extraído pelo solvente. A solução orgânica contendo urânio segue para o topo da coluna

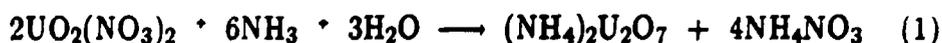
onde é lavada com uma pequena quantidade de ácido nítrico para remover traços de impurezas.

A solução orgânica é em seguida levada à coluna de reversão, onde se obtém nitrato de uranilo puro na fase aquosa.

II.4. CONVERSÃO ¹¹

A conversão consiste também, numa etapa muito importante para a produção do combustível nuclear.

A primeira etapa da conversão é a precipitação do DUA (diuranato de amônio) ¹² a partir de uma solução de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ e NH_3 , segundo a reação:



A Figura 3 mostra um esquema de precipitação contínua do DUA.

Depois de precipitado o DUA, faz-se a filtração em um filtro vertical rotativo a vácuo, e o DUA é conduzido a um forno de cinta móvel (Figura 4) onde é calcinado. Na presença de ar, a 300° C, o DUA se decompõe segundo a reação:

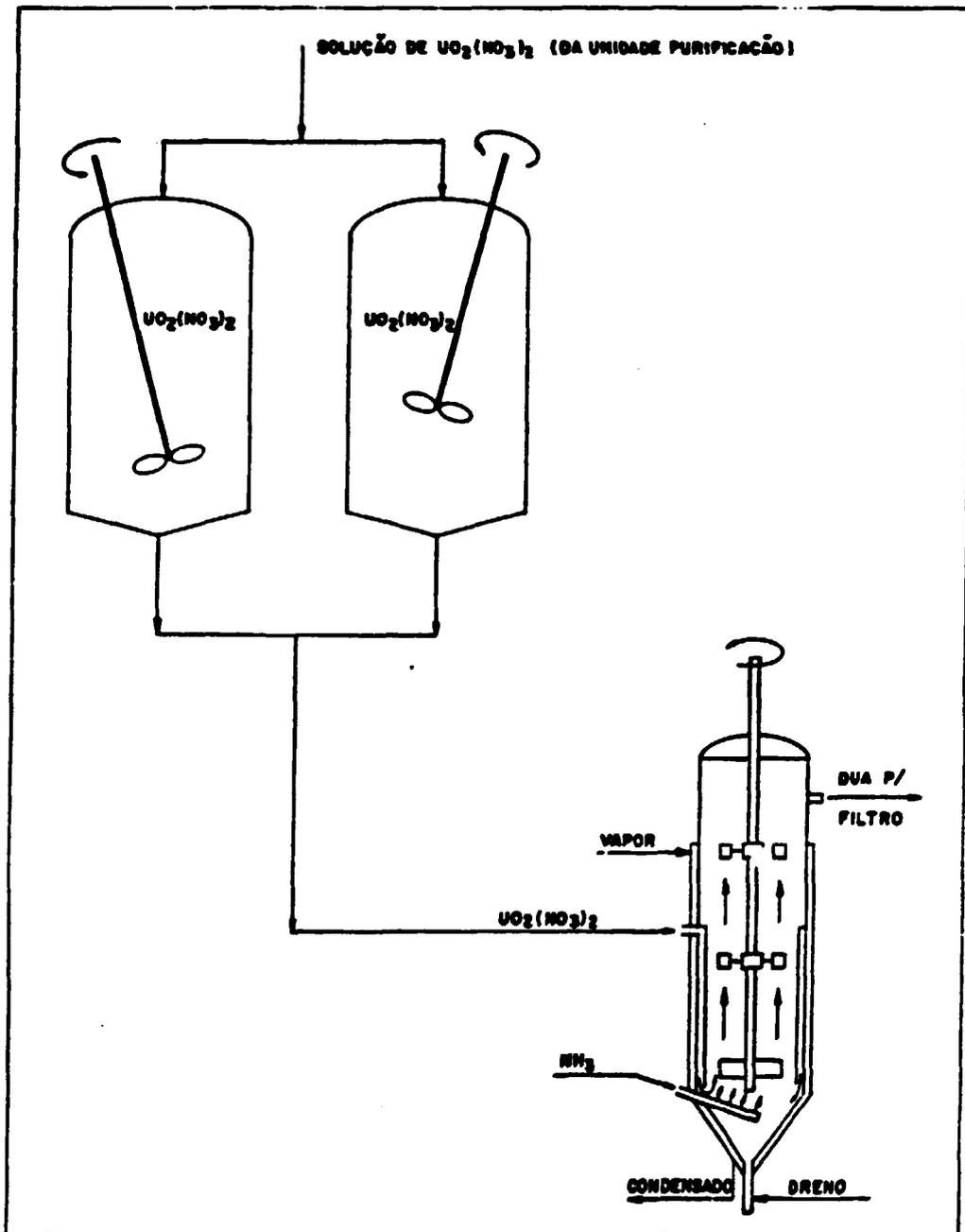


FIG. 3 - ESQUEMA DE PRECIPITAÇÃO CONTÍNUA DO DUA

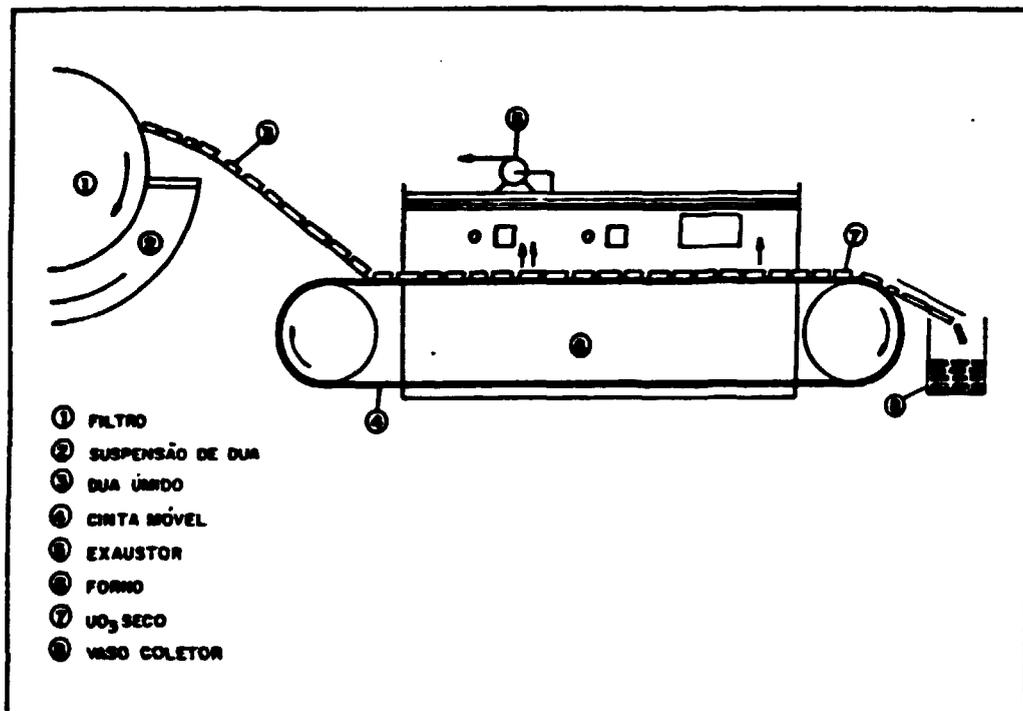
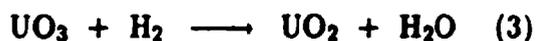


FIG.4 - DESENHO ESQUEMÁTICO DO FORNO DE CINTA MÓVEL



A próxima etapa da conversão consiste na produção de UF_4 (tetrafluoreto de urânio).

O UO_3 , produzido na etapa anterior, é então levado para um reator de leito móvel onde reage com H_2 , obtido a partir do craqueamento de NH_3 a temperatura de aproximadamente $600^\circ C$, para produzir UO_2 segundo a reação:



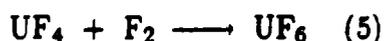
No mesmo reator o UO_2 reage com HF gasoso anidro, a uma temperatura aproximada de 500°C , para produzir UF_4 de acordo com a reação:



Tanto o H_2 como o HF são alimentados em contra corrente. A Figura 5 mostra um desenho esquemático da produção de UF_4 .

A última etapa da conversão consiste na produção de UF_6 (hexafluoreto de urânio).

O UF_4 é alimentado, na forma de pó, num reator por meio de uma rosca dosadora e com ajuda de um dispersor rotativo. Ao mesmo tempo F_2 gasoso é injetado no topo do reator onde ocorre a formação instantânea do UF_6 , segundo a reação:



A mistura dos gases (UF_6 , F_2 , HF , N_2) que saem do reator passam por um trocador de calor e em seguida pelo cristalizador primário, para a retenção do UF_6 . O excesso de F_2 passa por um outro reator, chamado reator de limpeza, onde é totalmente retido usando-se um excesso de UF_4 . Os gases restantes vão para uma coluna de lavagem, e o UF_6 é

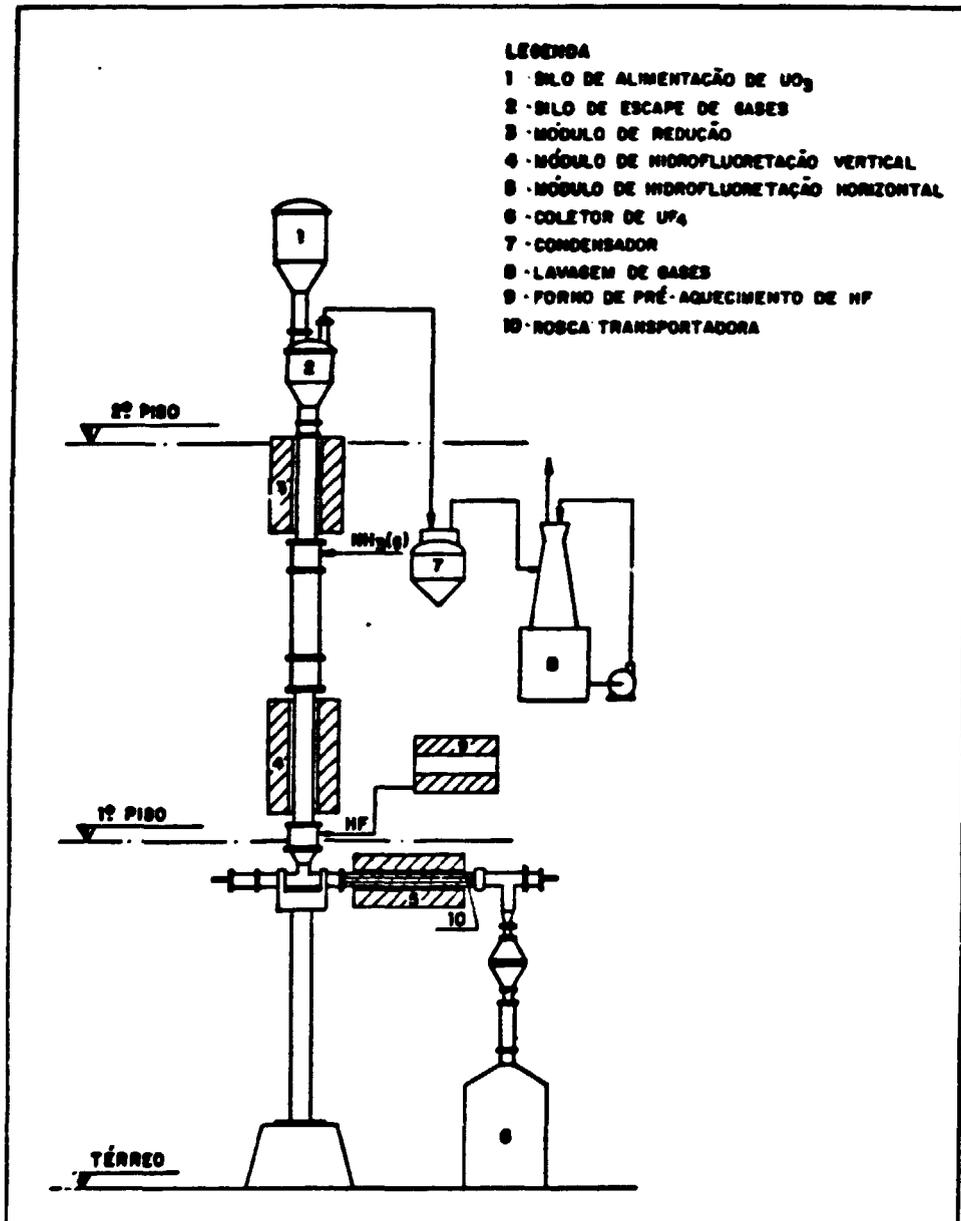


FIG.5 - REATOR DE LEITO MÓVEL UTILIZADO NA PRODUÇÃO DE TETRAFLUORETO DE URÂNIO (UF_4)

transportado para o vaso de estocagem. A Figura 6 mostra um desenho esquemático da produção de UF₆.

II.5. ENRIQUECIMENTO 1.13

O urânio natural possui um baixo teor do isótopo físsil ²³⁵U (0,72%). Reactores do tipo LWR (*Low Water Reactor*) utilizam combustível nuclear com uma taxa média de enriquecimento de 3,5% em ²³⁵U. Portanto é necessário que o teor desse isótopo seja aumentado. Os principais processos de separação isotópica são: difusão gasosa, centrifugação e jato centrífugo.

II.5.1. Difusão Gasosa

Numa mistura de gases em um recipiente, as moléculas menores ou de menor massa chocam-se com maior frequência com as paredes do recipiente. Se os poros das paredes permitirem a passagem de moléculas individuais, e não o escoamento do gás como um todo, dar-se-á início ao processo de separação. Embora a separação dos isótopos ²³⁵U e ²³⁸U em um único estágio seja infenitesimal, o enriquecimento de uma fase em ²³⁵U pode tornar-se possível através de um grande número de estágios formando uma

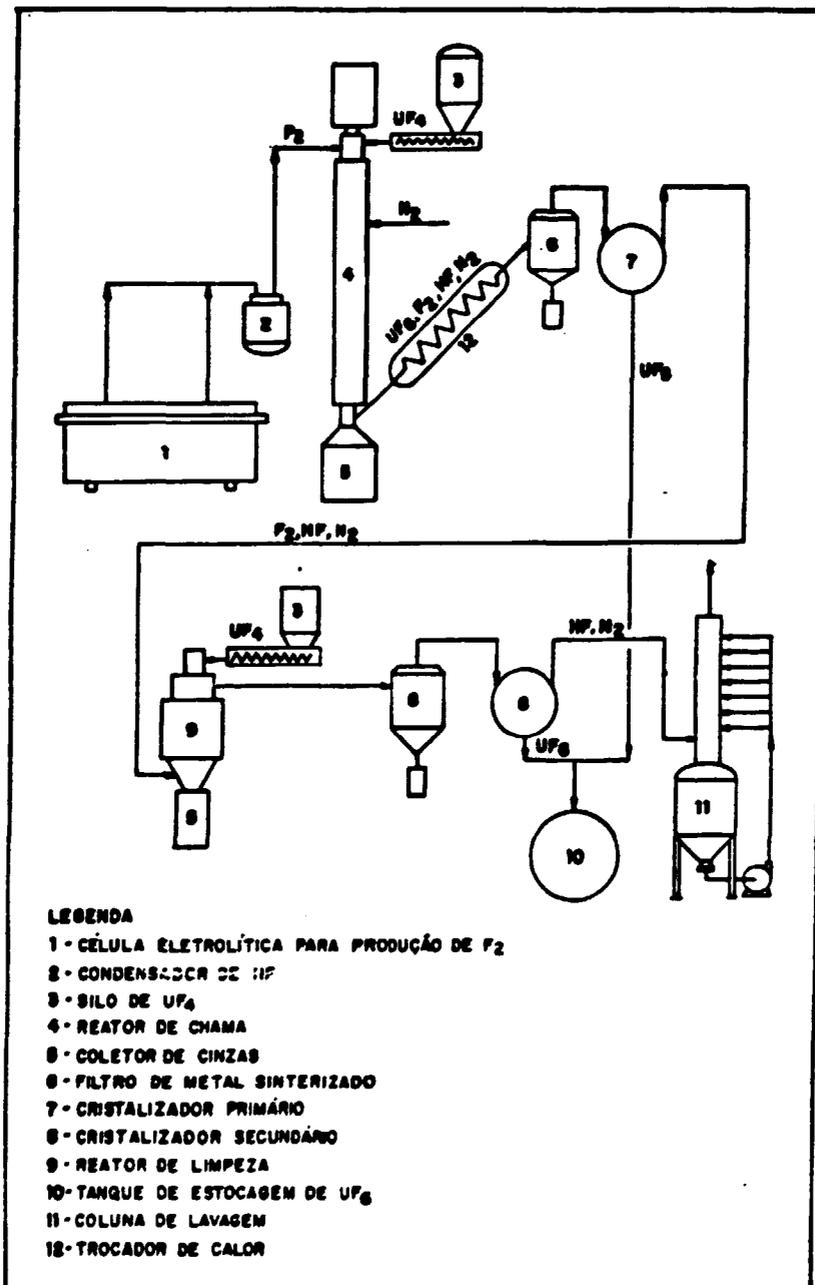


FIG. 6 - DESENHO ESQUEMÁTICO DA UNIDADE DE PRODUÇÃO DE HEXAFLUORETO DE URÂNIO (UF_6)

cascata de enriquecimento.

Na Figura 7 é mostrado um esquema desse processo de enriquecimento.

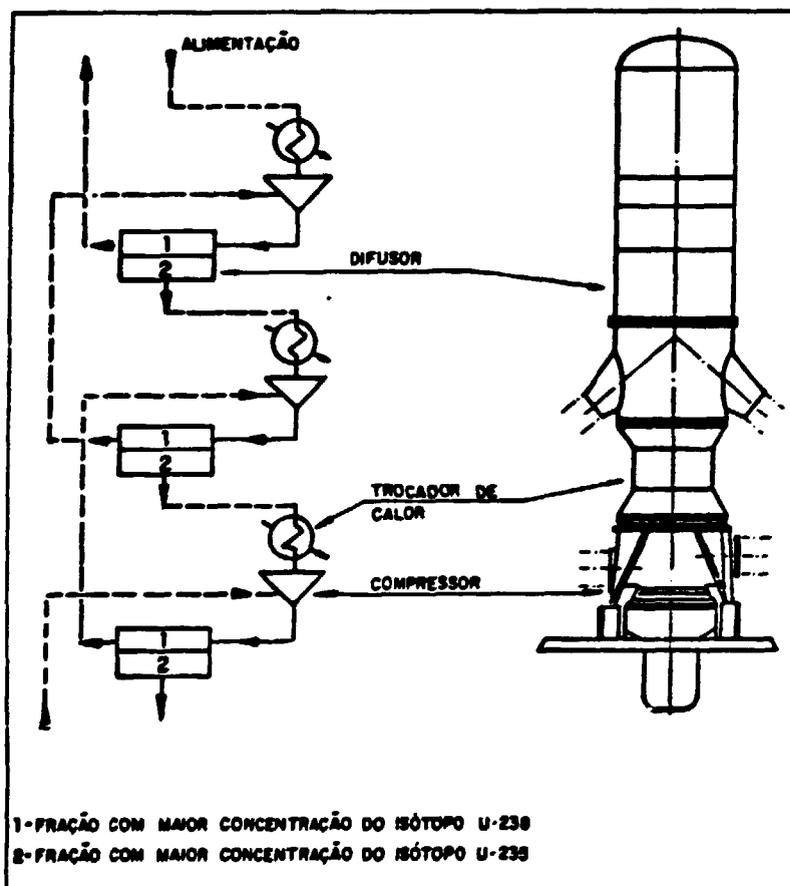


FIG. 7 - DESENHO ESQUEMÁTICO DO PROCESSO DE DIFUSÃO GASOSA

Como mostra a Figura 7 o UF_6 formado pelo ^{235}U e ^{238}U penetra no difusor a alta pressão. A fração leve atravessa a barreira enquanto que a fração pesada é reciclada retornando ao estágio imediatamente anterior. Em cada estágio há um compressor que leva o gás de baixa pressão a

um estágio, imediatamente seguinte, de alta pressão. Cada compressor vem acompanhado de trocador de calor.

II.5.2. Centrifugação Gasosa

A separação isotópica por centrifugação baseia-se no princípio de que uma mistura do mesmo gás de massas moleculares diferentes, contida em um cilindro em alta rotação, pode ser separada com a componente de massa molecular maior concentrando-se na superfície mais externa e a componente de massa molecular menor concentrando-se mais próximo ao eixo do cilindro. A Figura 8 mostra um esquema do funcionamento de uma centrífuga.

II.5.3. Jato Centrífugo

A separação isotópica por este processo é afetada pelos mesmos mecanismos básicos da centrifugação.

O UF_6 misturado a um gás leve (H_2 , por exemplo) expande-se através de uma superfície curva fixa. No final da deflexão o fluxo é dividido numa fração leve e numa fração pesada por meio de uma

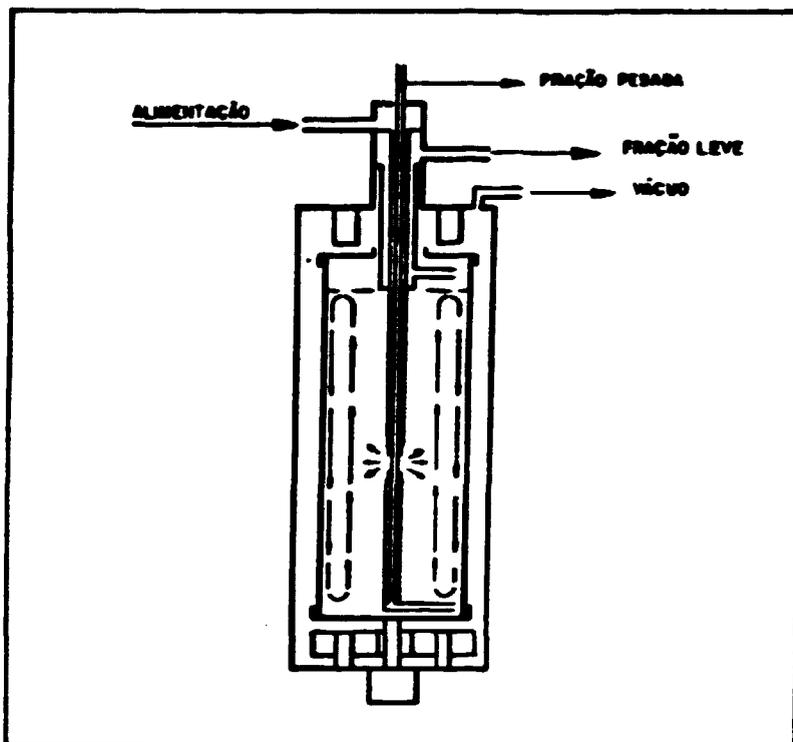


FIG.8 - ESQUEMA DA CIRCULAÇÃO DO UF_6 NO INTERIOR DA CENTRÍFUGA

cunha. O gás leve auxiliar presente numa grande proporção aumenta a velocidade do UF_6 e portanto aumenta a intensidade da força centrífuga que determina a separação.

Um esquema desse processo é mostrado na Figura 9.

Tanto neste caso como na centrifugação, são necessários um número grande de equipamentos para que se obtenha um enriquecimento adequado para a fabricação do combustível nuclear.

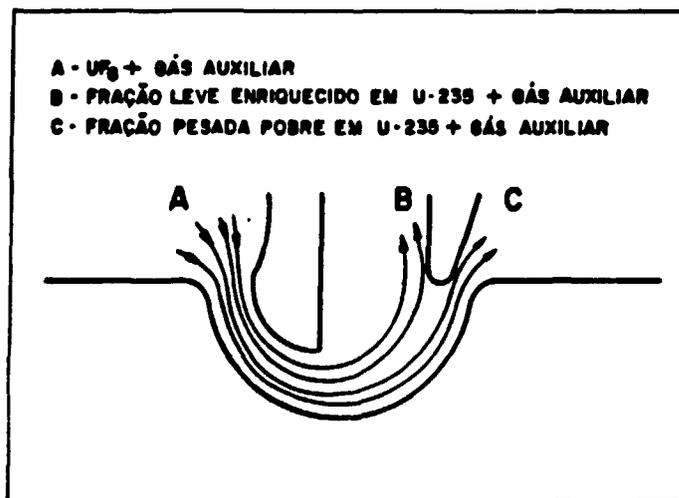


FIG. 9 - PRINCÍPIO DE SEPARAÇÃO POR SIMPLES DEFLEXÃO

II.6. ELEMENTO COMBUSTÍVEL

Reatores que utilizam materiais combustíveis cerâmicos (UO_2 , PuO_2 , ThO_2) na forma de pastilhas, normalmente utilizam elementos combustíveis com varetas cilíndricas.

Cada elemento combustível possui componentes que servem de estrutura visando manter o espaçamento das varetas combustíveis dando ao conjunto rigidez e provendo-o de guias para os elementos de controle do reator. Para cada tipo de reator (PWR, BWR, Candu, etc.) existe uma forma apropriada para os elementos combustíveis.

Os principais componentes desse tipo de elemento combustível são:

- vareta combustível,
- tubo guia da vareta de controle,
- grades espaçadoras,
- bocais de extremidades,
- mola de fixação do elemento combustível.

A vareta combustível contém de forma isolada material físsil. Ela é constituída dos seguintes itens: pastilhas combustíveis, pastilhas isolantes, mola de fixação das colunas de pastilhas, tubo metálico de revestimento e tampões de extremidade.

II.6.1. Combustível Nuclear 1.2

A partir do UF_6 o caminho mais comumente seguido até chegar a UO_2 , é a transformação do UF_6 em TCAU, e em seguida a redução deste a UO_2 .

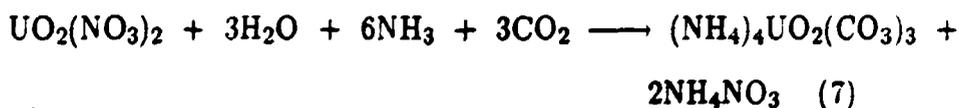
O TCAU é obtido a partir do UF₆, da NH₃ e CO₂ em meio aquoso segundo a reação:



Essa reação tem lugar em precipitador de forma *slab* (anti-crítica) a temperatura e pH controlados.

As características físicas do TCAU como tamanho e forma das partículas e superfície específica são influenciadas pela temperatura de precipitação, velocidade de adição de UF₆ e do tipo de agitação que é feita no reator ^{14, 15}.

O TCAU também pode ser obtido a partir de uma solução de UO₂(NO₃)₂, através da reação:



Os parâmetros para a precipitação do TCAU a partir do nitrato de urânio são os mesmos utilizados quando se usa UF₆.

O TCAU é então usado como matéria prima para a produção de UO₂, segundo as reações de calcinação e redução:





O UO_2 pode ser obtido por dois processos diferentes: leito fixo ou leito fluidizado.

No processo por leito fixo o TCAU é colocado em botes que são passados através do forno de redução a uma temperatura entre $600 - 650^\circ\text{C}$ em atmosfera de hidrogênio com vapor superaquecido. O vapor é utilizado para se fazer a pirohidrólise para a retirada do fluoreto.

No processo por leito fluidizado o TCAU é alimentado de maneira intermitente, pela parte superior do forno tubular. Em contra corrente é alimentado o gás redutor (H_2), juntamente com vapor superaquecido, através de uma placa porosa de aço inoxidável sinterizado colocada na parte inferior do forno. Nesse caso o contato entre os gases e o sólido é mais íntimo, causando uma redução mais homogênea mantendo-se melhor no UO_2 as propriedades físicas obtidas no TCAU, como esfericidade das partículas e tamanho de grão. No processo de leito fixo essas propriedades ficam comprometidas devido a existência de um gradiente de redução entre o material que fica na parte mais externa do bote e o material que fica na parte mais interna. A temperatura de redução no processo por leito fluidizado também é de $600 - 650^\circ\text{C}$.

O UO_2 é então prensado de modo a obter uma pastilha com densidade na faixa de $50 - 55\%$ da densidade teórica, que é de $10,96 \text{ g/cm}^3$.

10,96 g/cm³.

Depois de prensada a pastilha é sinterizada a temperatura de 1650°C em atmosfera de hidrogênio. Após a sinterização a pastilha terá uma densidade de 94% da densidade teórica.

Após serem retificadas as pastilhas são encapsuladas em varetas cilíndricas de zircalloy ou aço inoxidável.

A Figura 10 mostra o fluxograma de fabricação do combustível nuclear ¹⁶.

II.7. REPROCESSAMENTO DO COMBUSTÍVEL NUCLEAR

O objetivo desta etapa é a recuperação do urânio enriquecido não queimado, do plutônio (²³⁹Pu) produzido no reator e dos produtos de fissão. Além da recuperação de materiais de interesse, essa etapa busca também acondicionar os resíduos de processo em um menor volume possível para facilitar e baratear a estocagem.

O tratamento do combustível irradiado envolve algumas etapas distintas:

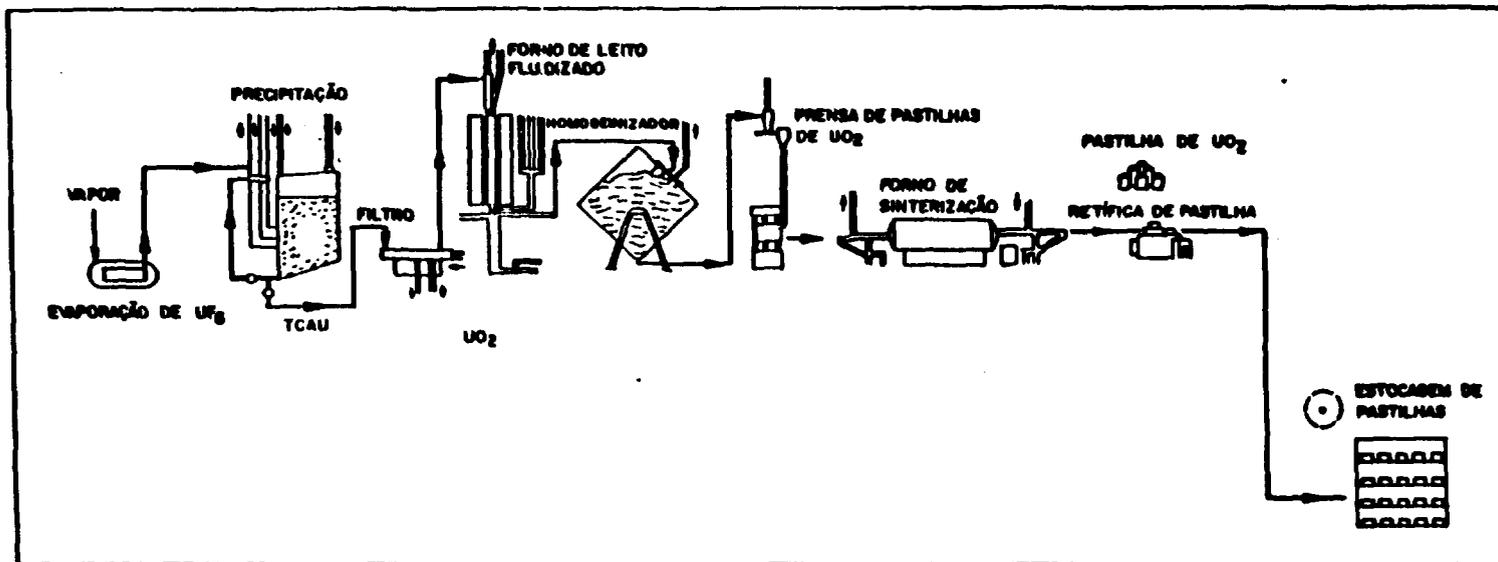


FIG. 10 - FLUXOGRAMA DE FABRICAÇÃO DO COMBUSTÍVEL NUCLEAR

II.7.1. Transporte ^{17. 18}

Normalmente as usinas de tratamento dos combustíveis irradiados não são próximas aos reatores, por isso esses combustíveis já "queimados" devem ser transportados até a unidade de tratamento. Esse transporte deve ser feito de maneira criteriosa devido a sua alta toxicidade radioativa (produtos de fissão e plutônio) e sua alta toxicidade química (principalmente ²³⁹Pu).

II.7.2. Resfriamento ^{7. 19}

O período entre a descarga do reator e o início do tratamento do combustível é conhecido como resfriamento. Esse período permite o decaimento dos produtos de fissão, diminuindo assim a atividade do material e permitindo também a transformação total do ²³⁹Np em ²³⁹Pu e do ²³³Pa em ²³³U. O tempo de resfriamento é de 3 a 4 meses.

II.7.3. *Head – end* ou Operações Preliminares ^{7. 19}

É a operação do desmantelamento do

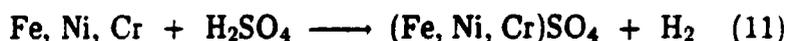
elemento combustível. O desmantelamento tem por finalidade a remoção das partes externas do combustível como pinos, guias, placas, aletas e principalmente o encamisamento.

O UO_2 normalmente é encamisado com aço inoxidável ou zircalloy. Assim pode-se retirar o encamisamento de três formas principalmente:

– no caso de Zr/UO_2 pode-se fazer a dissolução do zircônio ou zircalloy com uma mistura de $\text{NH}_4\text{F} - \text{NH}_4\text{NO}_3$ (processo zirflex), segundo a reação:



– no caso do aço inoxidável/ UO_2 faz-se a dissolução do aço inoxidável com H_2SO_4 (processo sulfex), segundo a reação:



Após a remoção do encamisamento faz-se a dissolução do combustível (UO_2), normalmente com HNO_3 .

– ainda pode-se separar o combustível do encamisamento, cortando-se as barras do combustível em segmentos de 1 a 10 cm. Esses segmentos são atacados com HNO_3 para se fazer a lixívia do UO_2 .

II.7.4. Processo de Separação (U, Pu, Produtos de Fissão) 7.19.20

De um modo geral os processos de separação devem apresentar alta seletividade, alta estabilidade química e radioquímica, baixos níveis de corrosão e alta segurança.

Para se reduzir a interferência dos altos níveis de radiação é desejável que os produtos de fissão sejam eliminados na primeira etapa.

Devido ao alto grau de purificação, a extração por solventes tornou-se o processo mais usado no tratamento de combustíveis na forma de UO_2 .

O processo de extração por solventes mais utilizado é conhecido como Purex (*Plutonium Uranium Reduction by Extration*), que utiliza o TBP (trifosfato de n-butila), como agente extrator.

O processo baseia-se na propriedade dos nitratos de U(VI) e Pu(IV) serem extraídos pelo TBP, enquanto que os nitratos dos produtos de fissão não os são.

Em geral o processo Purex apresenta dois ciclos podendo apresentar um terceiro ciclo quando, o processo de dois ciclos não apresentar uma descontaminação eficiente.

II.7.4.1. Processo Purex de Dois Ciclos

A partir da solução aquosa nítrica proveniente do dismantelamento do combustível irradiado faz-se a oxidação do U e Pu a um estado de oxidação extraível pela fase orgânica (U(VI) e Pu(IV) ou (VI)).

Posteriormente, em contra corrente, faz-se a extração do urânio e plutônio separando-os dos produtos de fissão que ficam na fase aquosa.

A fase orgânica resultante é lavada (em contra corrente) com água levemente acidulada, com HNO_3 , para remover as impurezas. Em seguida a fase orgânica é contactada com uma fase aquosa nítrica contendo um agente redutor para que ocorra a partição U/Pu, já que o Pu reduzido a Pu(III) não é extraído pelo TBP e passa para a fase aquosa.

O urânio na fase orgânica, é revertido para a fase aquosa. Esta fase é evaporada até a concentração desejada e faz-se novamente a extração do urânio. Lava-se a fase orgânica com água levemente acidulada e reverte-se novamente o urânio para a fase aquosa. a qual é tratada de maneira adequada para que o urânio possa ser reutilizado.

O plutônio da fase aquosa é oxidado e extraído para a fase orgânica que também é lavada da mesma maneira que no caso do urânio. O plutônio é novamente reduzido e revertido para a fase aquosa que passa por uma purificação final (troca iônica, por exemplo) a qual o torna

adequado para ser usado no reator.

II.7.4.2. Processo Purex de Três Ciclos

Neste caso a solução aquosa nítrica proveniente do desmantelamento contendo urânio e plutônio já oxidados são extraídos para a fase orgânica que é lavada da mesma maneira que nos casos anteriores. Em seguida faz-se a reversão do urânio e plutônio, evapora-se a fase aquosa até a concentração desejada, e faz-se novamente a extração do urânio e plutônio. Uma nova lavagem é realizada como anteriormente.

A partir deste ponto faz-se a partição U/Pu e procede-se da mesma maneira como é feito no caso do processo de dois ciclos.

CAPÍTULO III

PROCESSOS INDUSTRIAIS PARA CONVERSÃO DE UF₆ A UO₂

Os processos para a conversão de UF₆ a UO₂ podem ser divididos basicamente em dois tipos:

– via seca, que consiste de processos de conversão direta do UF₆ a UO₂. Neste caso se destacam o processo por leito fluidizado e forno rotativo (IDR – *Integrated Dry Route*)

– via úmida, que consiste na obtenção de um produto intermediário entre o UF₆ e UO₂. Podemos destacar nesse caso os processos de diuranato de amônio (DUA) e tricarbonato de amônio e urânio (TCAU).

A Figura 11 mostra de maneira simplificada, através de um diagrama de blocos, as várias etapas de cada processo ²¹.

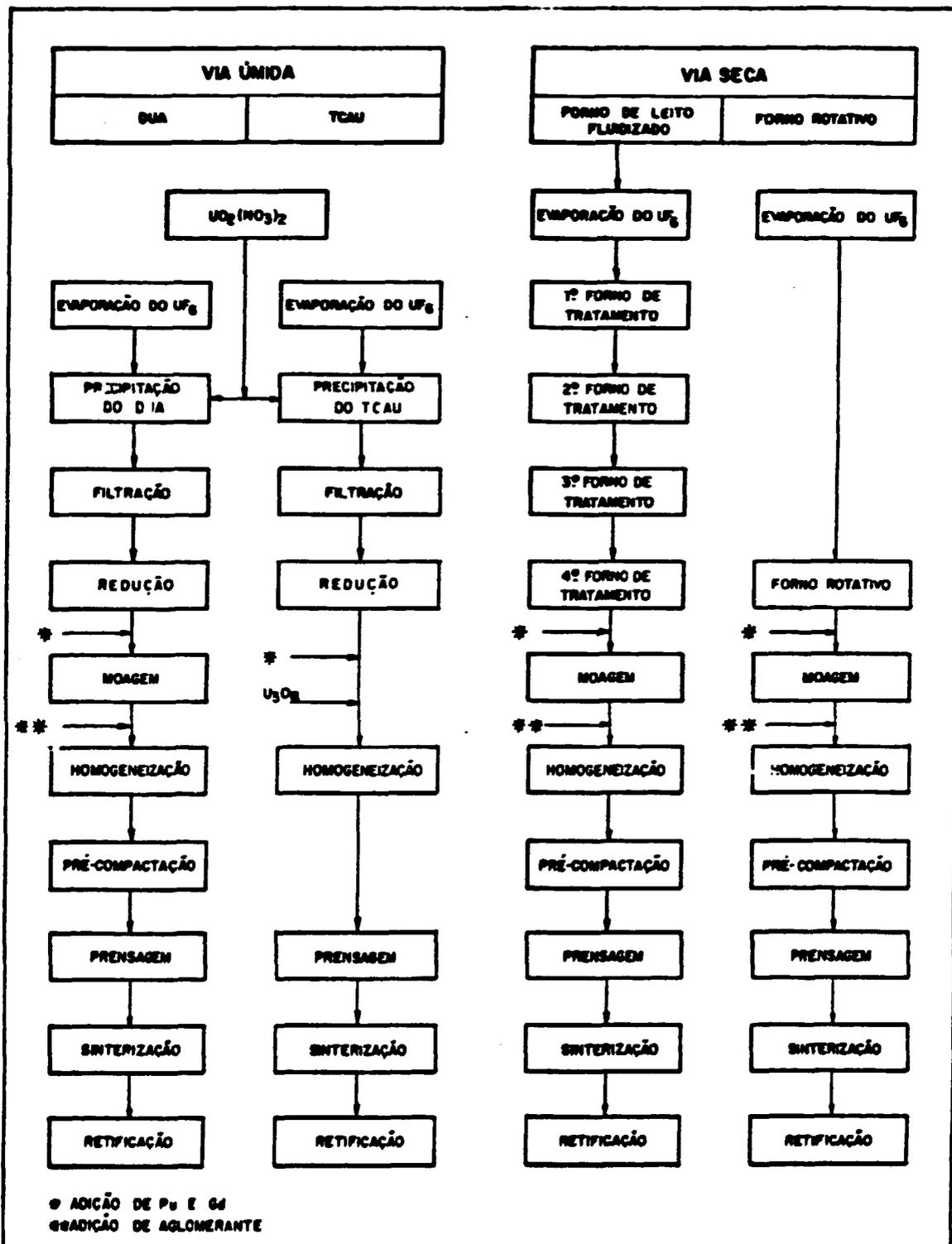


FIG. 11 - DIAGRAMA DE BLOCOS DAS PRINCIPAIS ETAPAS DE CONVERSÃO DO UF_6/NU A PASTILHAS

III.1. VIA ÚMIDA

As Figuras 12 e 13 mostram os desenhos esquemáticos dos processos de conversão de $UF_6/UF_6/UF_6$ a DUA e $UF_6/UF_6/UF_6$ a TCAU respectivamente.

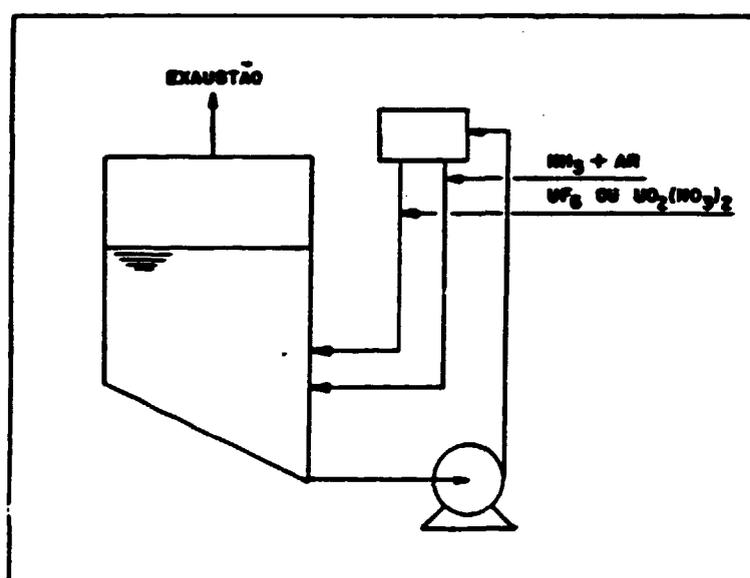
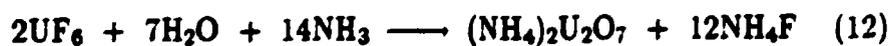


FIG. 12 - CONVERSÃO DE $UF_6 / UF_6 / UF_6$ A DUA

As reações para a produção de DUA são:



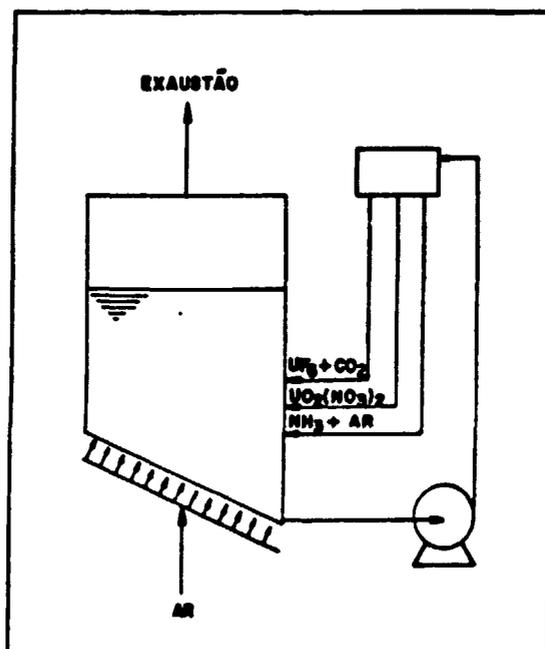
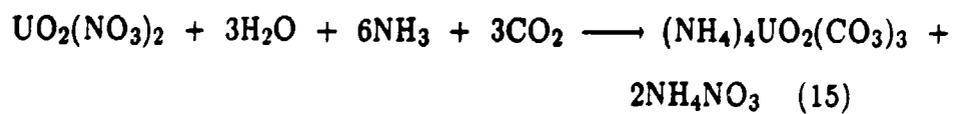
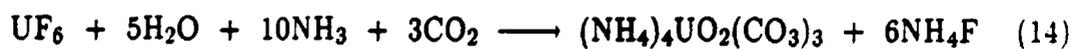


FIG. 13 - CONVERSÃO DE UF_6 / $UO_2(NO_3)_2$ A TCAU

As reações para a produção do TCAU são as seguintes:



III.2. VIA SECA

As Figuras 14 e 15 mostram desenhos esquemáticos para a produção de UO_2 diretamente a partir do UF_6 , por leito fluidizado e forno rotativo (IDR), respectivamente ²².

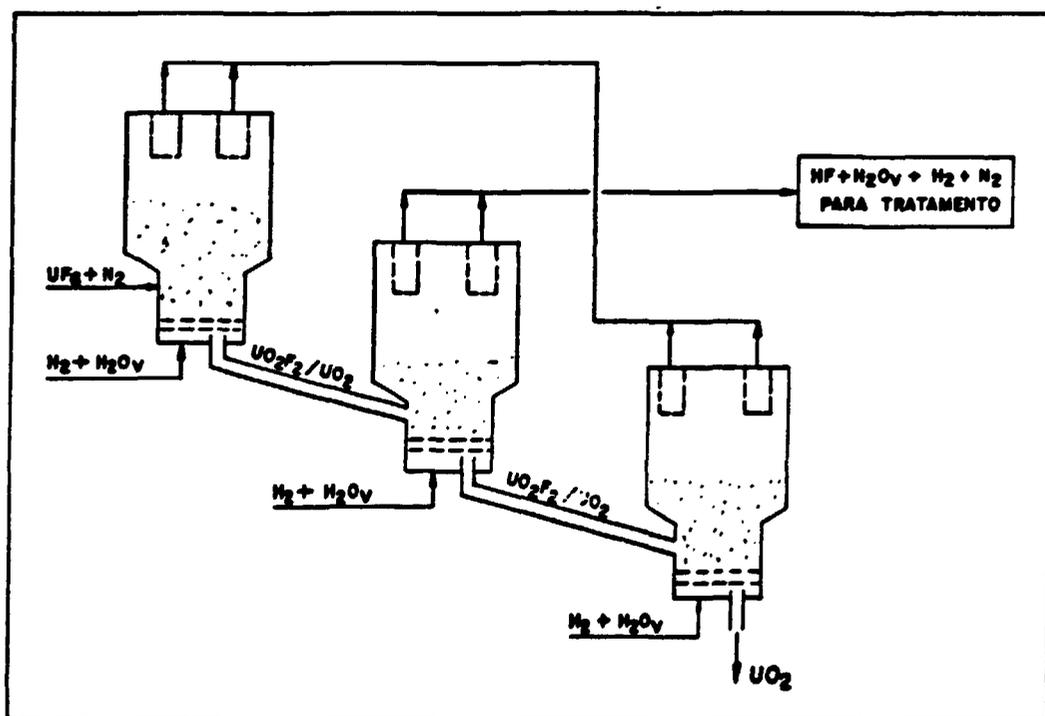


FIG.14. CONVERSÃO DE UF_6 A UO_2 POR LEITO FLUIDIZADO

As reações nesse caso são as seguintes:



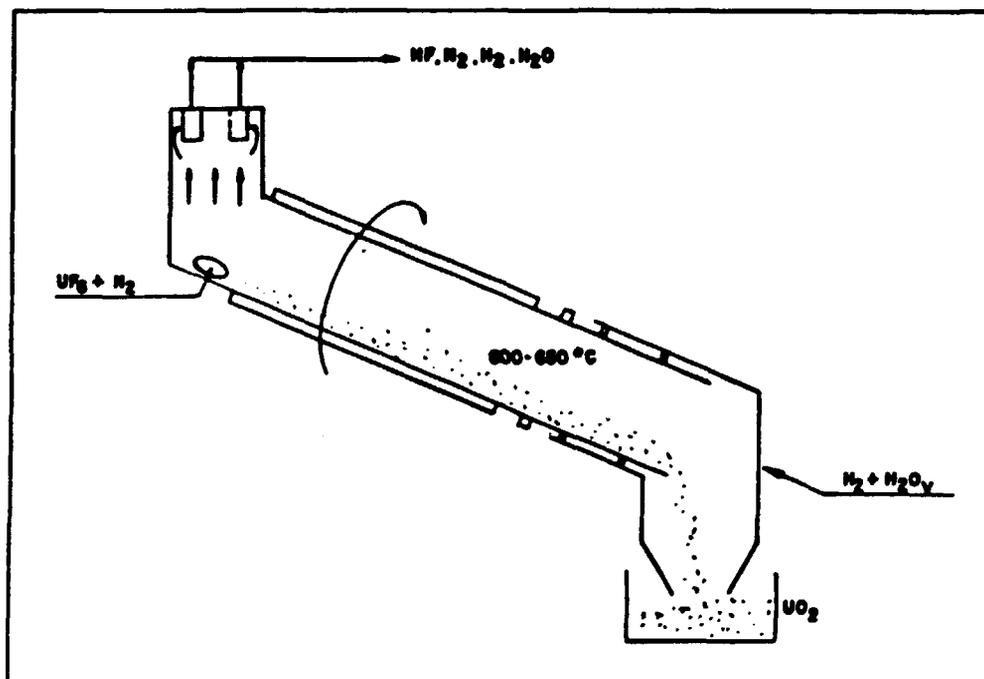
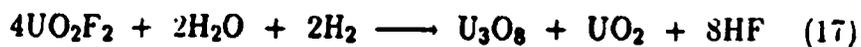


FIG. 15 - CONVERSÃO DE UF_6 A UO_2 POR FORNO ROTATIVO (IDR).

As reações que ocorrem no forno rotativo são as mesmas reações que ocorrem no forno de leito fluidizado.

Cada um dos processos citados apresentam vantagens e desvantagens. Por exemplo os processos por via seca produzem efluentes gasosos que são facilmente tratados; enquanto que os de via úmida já requerem a instalação de unidades mais complexas para a recuperação do urânio residual nos efluentes líquidos.

Os processos por via seca exigem materiais mais nobres e alta tecnologia para a construção de equipamentos e acessórios. Os instrumentos de medição e controle também são mais sofisticados. Por outro lado, os materiais dos equipamentos e os instrumentos utilizados nos processos de via úmida são, em geral, mais comuns.

A precipitação do TCAU é um processo de purificação altamente seletivo, porque devido a baixa área de superfície específica do pó de TCAU ($\sim 0,2 \text{ m}^2/\text{g}$) somente pequenas quantidades de impurezas podem ser absorvidas pelo material ²⁰.

O processo TCAU apresenta uma grande vantagem sobre o processo DUA no que diz respeito à reprodutibilidade. O DUA precipita em diversas condições de pH e, em cada situação a variação da morfologia (área de superfície específica e tamanho de cristalito) do pó é muito grande, como mostra a Figura 16 ¹⁴.

Já o TCAU somente precipita em condições de pH e concentrações dos reagentes bem definidas, o que facilita a reprodutibilidade.

A Tabela 1 mostra mais algumas comparações sobre as características do pó de UO_2 obtido pelos processos já citados ²³.

Além das diferentes dificuldades e facilidades de cada processo quanto aos materiais, equipamentos e instrumentação, eles também apresentam diferenças no produto final (UO_2), como mostra a Tabela 1.

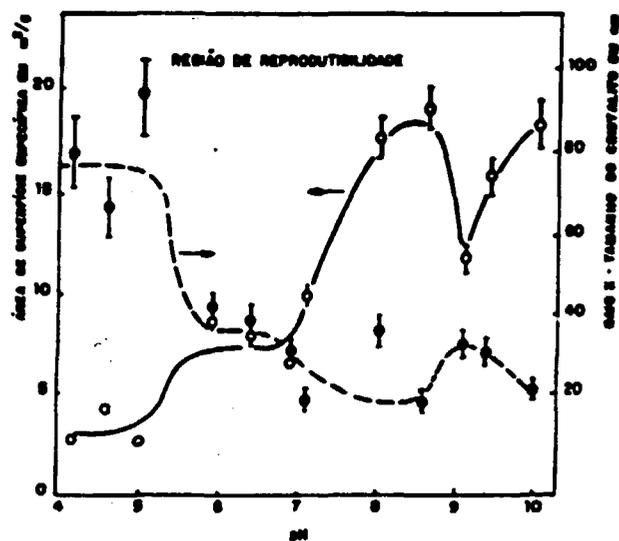


FIG. 16 - EFEITO DO pH DE PRECIPITAÇÃO SOBRE AS PROPRIEDADES FÍSICAS DO OUA.

exigindo em alguns casos etapas adicionais, como moagem e pré-compactação (vide Figura 11).

TABELA 1 – CARACTERÍSTICAS DO PÓ DE UO_2 PROVENIENTE DO PROCESSO DUA, TCAU E IDR

Parâmetro	Unidade	UO_2 do DUA	UO_2 do TCAU	UO_2 do IDR
Área superfície específica	m^2/g	2,5–6,0	3,6–6,0	2,1–3,0
Dens. solta	g/cm^3	1,5–2,0	2,0–2,3	0,7–1,0
Dens. batida	g/cm^3	2,4–2,8	2,6–3,0	1,5–1,9
Tamanho médio de partículas	μ	04–1	6	2,5
Escoabilidade	–	Não esco	esco	esco
Relação O/U	–	2,03–2,17	2,06–2,16	2,05–2,12
Umidade	% massa	0,1–0,5	0,1–0,2	0,1–0,17
Traços de impurezas	$\mu g/g U$			
F		30–50	30–70	> 100
C		40–200	120	40
Fe		70	10–20	10–30
Cr		40	3	20
Ni		30–40	10	6–10
Mn		5	1	2
V		10	10	1
B		0,2	0,1	0,05

CAPÍTULO IV

PROCESSOS PARA PRODUÇÃO DE TCAU

O TCAU pode ser obtido a partir tanto do UF_6 quanto de uma solução $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ (NU) em meio aquoso contendo bicarbonato de amônio.

O TCAU é um mono cristal amarelo ²⁴, sendo que o tamanho do cristal e o formato dos mesmos dependem da temperatura de precipitação, da velocidade de adição do UF_6 ou da solução de NU, e do tipo de agitação usado durante a precipitação. No caso da precipitação do TCAU a partir do NU, essas propriedades dependem ainda da concentração do urânio na solução ^{14.15.24}. O processo para obtenção do TCAU é realizado em batelada.

IV.1. DESCRIÇÃO DO PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE TCAU A PARTIR DO UF₆

O processo para a produção do TCAU a partir de UF₆ envolve basicamente as seguintes fases:

- evaporação do UF₆
- precipitação do TCAU
- filtração e lavagem do TCAU
- lavagem dos gases

Deste processo resulta um pó de TCAU de alta pureza química e com propriedades metalúrgicas que conferem ao pó de UO₂ qualidades especiais, como compactação sem aditivos e alta escoabilidade.

A Unidade Piloto que está instalada no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP) tem a capacidade de processar no máximo 20 Kg de UF₆ produzindo cerca de 29 Kg de TCAU por batelada.

IV.1.1. Evaporação do UF₆

O cilindro de UF₆ é introduzido numa autoclave e aquecido com vapor saturado até a temperatura de 95°C.

Na linha de condensado da autoclave é colocada uma sonda de pH que acusa um eventual vazamento de UF₆. O vapor d'água reage com o UF₆, segundo a reação:



que produz uma solução ácida a qual é acusada pelo medidor de pH. Caso se atinja um pH menor que 5 significa que está havendo vazamento de UF₆.

O UF₆ é sólido a temperatura ambiente, sublima a 56,54°C e se funde sob pressão de 1 atm a 64,05°C. A 95°C a pressão do vapor sobre o líquido é de aproximadamente 3,2 atm²⁵.

IV.1.2. Precipitação do TCAU¹⁵

A hidrólise do UF₆ e a precipitação do TCAU, ocorrem em um reator químico despressurizado, com uma seção transversal retangular (*slab*), onde a largura é um fator de anticriticalidade. O UF₆ reage

com NH_3 , CO_2 e H_2O resultando como precipitado o TCAU.

No início de cada batelada o reator deve conter uma determinada quantidade de água de maneira que a suspensão final (após a precipitação) tenha um teor de urânio de aproximadamente 200 g/L. Essa água vem basicamente de duas fontes: solução de bicarbonato de amônio utilizada na lavagem da torta de TCAU da batelada anterior e água desionizada da coluna de lavagem primária (lavador-absorvedor).

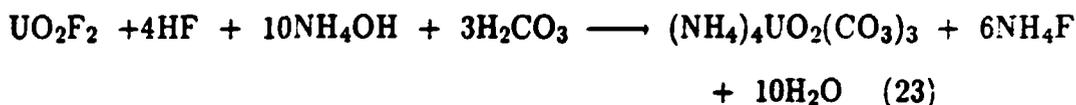
Durante todo o processo de precipitação a suspensão é recirculada por uma bomba que a faz fluir por bicos injetores onde é feita a absorção dos gases NH_3 , CO_2 e UF_6 . A bomba usada para fazer essa recirculação é uma bomba especial que evita quebrar os cristais dando-lhes a forma aproximadamente esférica. Esta forma confere alta escoabilidade ao pó de UO_2 .

O UF_6 é adicionado concomitantemente pelo mesmo injetor onde flui o CO_2 . A diluição do UF_6 , feita com CO_2 , é para melhorar a sua eficiência de absorção e evitar a obstrução do bico injetor, visto que o contato do UF_6 com a solução recirculante provoca imediata precipitação de um composto de urânio que pode obstruir a sua entrada. Deve-se controlar de maneira rígida a vazão de UF_6 , pois esta, juntamente com a temperatura de precipitação vão determinar a granulometria do TCAU ^{14. 15. 24.}

A amônia, injetada no reator, por um outro bico, é diluída com ar para se evitar a redução do U^{+6} a U^{+4} .

A dosagem dos reagentes é realizada de maneira que o pH da suspensão fique no intervalo de 8,0 – 8,5 que é o pH de precipitação do TCAU.

O TCAU é formado segundo as reações:



A reação global pode ser dada por:



Durante todo o processo de precipitação injeta-se ar por um sistema localizado no fundo do reator para se evitar uma maior sedimentação do TCAU.

Como a reação de precipitação do TCAU é exotérmica e como o UF_6 e CO_2 entram aquecidos no reator, este é provido de um sistema de resfriamento que mantém a temperatura da suspensão em 60°C , que é a temperatura normal de precipitação do TCAU.

Após a término da adição do UF_6 , adiciona-se por mais alguns minutos NH_3 e CO_2 . Nesse momento o CO_2 percorre um caminho diferente daquele percorrido durante a precipitação. O CO_2 é injetado no cilindro de UF_6 , pela outra válvula do cilindro, arrastando para dentro do reator todo UF_6 contido no cilindro e nas linhas.

Terminada a precipitação a suspensão é resfriada até a temperatura de 20°C para se reduzir a concentração de urânio no filtrado.

Com a finalidade de se preservar a integridade dos cristais, a agitação da suspensão durante o resfriamento é feita somente pelo ar injetado na parte inferior do reator, sendo que a bomba de recirculação é ligada, por alguns minutos, de tempos em tempos, evitando-se assim uma maior sedimentação do TCAU.

Depois de resfriada, a suspensão terá um pH de aproximadamente 9,0.

IV.1.3. Filtração e Lavagem do TCAU

A filtração do TCAU, em suspensão na solução aquosa de fluoreto de amônio, ocorre em um filtro horizontal rotativo a vácuo. O filtro é composto de um disco horizontal perfurado e de um raspador.

cuja a função é manter a torta de TCAU dentro de uma espessura segura quanto a criticalidade.

Sobre o disco é colocado o elemento filtrante, através do qual a suspensão é aspirada por um sistema de vácuo. Esse sistema consiste de uma bomba de vácuo, uma bomba de transferência, um vaso coletor de filtrado e um vaso separador de umidade, no qual é feito o vácuo. O diâmetro desses vasos deve ser um fator de anticriticalidade.

Terminada a transferência da suspensão do reator para o filtro, inicia-se a primeira filtração. Essa filtração terá a duração de uma hora.

O filtrado dessa primeira filtração (Filtrado I) é mandado para um vaso de decantação. Antes de ser realizada a primeira filtração da batelada seguinte, retira-se a maior parte do sobrenadante desse vaso de decantação e o restante, contendo precipitado, é bombeado para o filtro. O sobrenadante retirado é enviado para a Unidade de Tratamento de Efluentes para recuperação de urânio.

O passo seguinte é a lavagem da torta de TCAU com um solução de NH_4HCO_3 1,0 M, previamente preparada. A finalidade dessa lavagem é retirar o fluoreto. Usa-se NH_4HCO_3 1,0 M devido a baixa solubilidade do TCAU nessa solução (ver Capítulo VI). O volume de solução de lavagem usada é de 1,5 vezes a massa de TCAU produzida.

Após a alimentação da solução de lavagem no

filtro inicia-se a segunda filtração. Essa filtração é feita até que não se tenha mais sobrenadante. O filtrado, obtido dessa filtração, é bombeado para o reator, recirculado por alguns minutos e enviado novamente para o filtro. Essa operação é feita para limpeza do reator e das linhas.

Inicia-se então, a terceira filtração com duração também de uma hora. O filtrado resultante dessa terceira filtração (Filtrado II) é utilizado na precipitação do TCAU da batelada seguinte.

Após essa lavagem o TCAU possui uma umidade de 12 a 15%.

A próxima etapa consiste na lavagem do TCAU com etanol anidro para baixar o teor de umidade. Foi escolhido etanol anidro devido ser o TCAU praticamente insolúvel nesse tipo de álcool (ver Capítulo VI).

O tempo de filtração dessa etapa é de 1.5 horas.

O filtrado (Filtrado III) coletado dessa quarta filtração é mandado também para um vaso de decantação. Antes de se realizar a operação de lavagem, com etanol, da batelada seguinte, retira-se a maior parte do sobrenadante do vaso de decantação, bombeando-se o restante, contendo precipitado, para o filtro. O sobrenadante retirado é mandado para a Unidade de Tratamento de Efluentes.

A quantidade de etanol usada também é de 1,5 vezes a massa de TCAU produzida.

A umidade (solução aquosa de NH_4HCO_3 e etanol) final do TCAU é de aproximadamente 3% ²⁶ (ver Capítulo VI).

Todas as filtrações são realizadas com um vácuo de 500 mmHg.

A Figura 17 mostra um diagrama de blocos da produção do TCAU a partir do UF_6 .

IV.1.4. Lavagem dos Gases

O sistema de lavagem dos gases é composto de duas colunas. A primeira é denominada de lavador-absorvedor e a segunda lavador-aspersor. Ambos lavadores contêm água desionizada. A água circula, por meio de uma bomba, passando por um bico injetor, que segundo o princípio de "jato d'água", aspira os gases provenientes do precipitador.

No início de cada operação o lavador-absorvedor é esvaziado e a água enviada para o precipitador. As pequenas quantidades de gases que não são absorvidos no lavador-absorvedor, são aspirados para o lavador-aspersor. Este lavador possui na sua parte superior

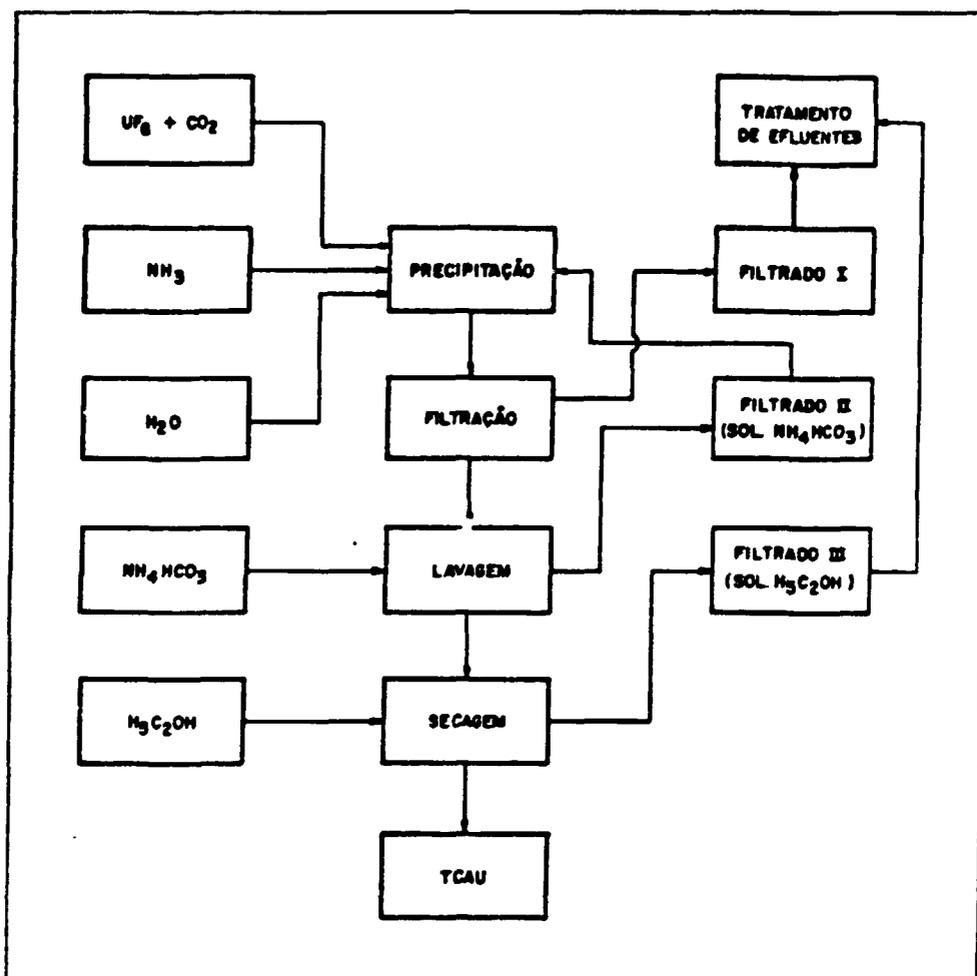


FIG.17 - DIAGRAMA DE BLOCOS DA PRODUÇÃO DE TCAU A PARTIR DO UF_6

anéis borados que são continuamente irrigados com água recirculada da parte inferior do lavador. Para eliminar as gotículas de água, existe na parte superior a camada de anéis, um filtro de pressão (demister).

Periodicamente o líquido do lavador-aspersor é descarregado para o tanque de produção de hidrogeno-carbonato de amônio ou para o lavador-absorvedor.

Os gases provenientes do precipitador são NH_3 , CO_2 , ar, vapor d'água e eventualmente UF_6 .

IV.2. DESCRIÇÃO DO PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE TCAU A PARTIR DA SOLUÇÃO DE $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ (NU)

Durante as várias etapas da transformação do UF_6 a UO_2 , existem pontos de produção de rejeitos. Como por exemplo podemos citar a prensa, o forno de sinterização, a retífica e a unidade de recuperação de urânio dos efluentes da unidade de obtenção de TCAU.

Pode ocorrer casos em que um lote de UO_2 na forma de pó, pastilhas "verdes" ou sinterizadas ou mesmo um lote de TCAU, sejam rejeitados.

Em todos esses casos todo material rejeitado e recuperado é transformado em U_3O_8 e este tratado com HNO_3 para obtenção de uma solução de NU. A excessão é a lama da retífica onde o UO_2 é levado diretamente a NU.

A mesma unidade que produz TCAU a partir de UF_6 pode produzir TCAU a partir de uma solução de NU. Para isso basta alimentar o reator com NU, por meio de uma bomba dosadora, com NH_3 e CO_2 . A solução de NU, NH_3 e CO_2 são injetados no reator por 3 bicos distintos.

A vazão de NU deve ser mantida constante, pois nesse caso, é a vazão de NU que juntamente com a temperatura de precipitação vão determinar a granulometria do TCAU.

O teor de urânio da solução de NU é de aproximadamente 400 g/L.

Os outros parâmetros de processo são semelhantes àqueles utilizados para o caso da obtenção de TCAU a partir do UF₆. A diferença é, que neste caso, o TCAU não é lavado com a solução de NH₄HCO₃.

A Figura 18 mostra um diagrama de blocos da produção de TCAU a partir do UO₂(NO₃)₂.

IV.3. FLUXOGRAMA DO PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE TCAU

A seguir é apresentado um fluxograma de processo simplificado (Figura 19) da Unidade Piloto de Produção de TCAU do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN-CNEN/SP.

Identificação dos equipamentos e bombas:

BL 01 – balança para controle de NH₃

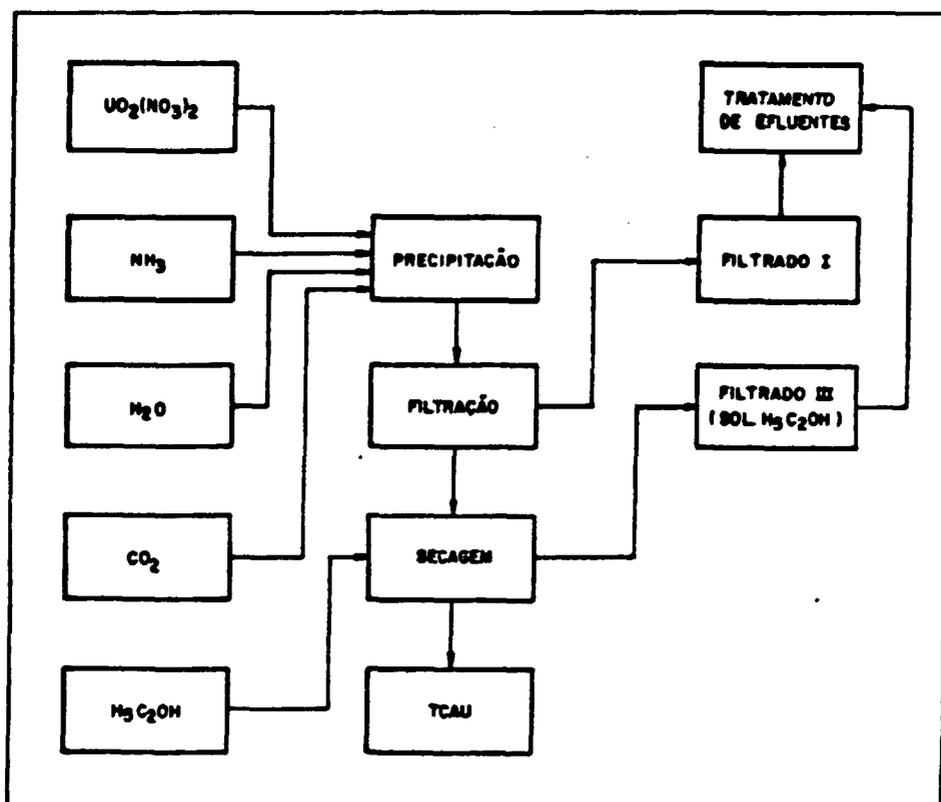


FIG.16 - DIAGRAMA DE BLOCOS DA PRODUÇÃO DE TCAU A PARTIR DO $UO_2(NO_3)_2$

BL 02 – balança para controle de CO_2

BL 03 – balança para controle de UF_6

BA 01 – bomba de recirculação da suspensão

CX 01 – caixa de mistura

RE 01 – reator de precipitação

RS 01 – resistências elétricas

BA 02 – bomba de transferência da suspensão

EJ 01 – bico ejetor da coluna de lavagem primária (lavador-absorvedor)

BA 03 – bomba de recirculação da coluna de lavagem primária

CL 01 – coluna de lavagem primária (lavador-absorvedor)

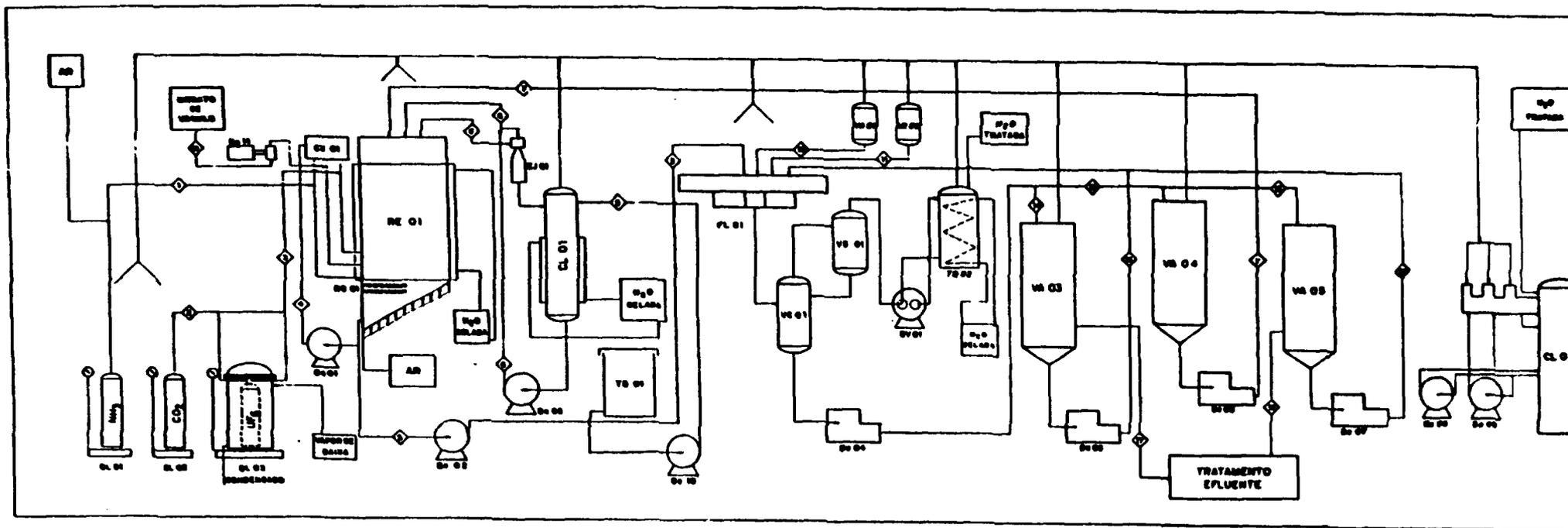


FIG. 19 - FLUXOGRAMA DA UNIDADE PILOTO DE PRODUÇÃO DE TCAU

TQ 01 – tanque de água desionizada

BA 10 – bomba de transferência de água desionizada para a coluna de lavagem

FL 01 – filtro rotativo a vácuo

VA 01 – vaso de solução de NH_4HCO_3 1M

VA 02 – vaso de etanol anidro

VC 01 – vaso coletor de filtrado

VS 01 – vaso separador de umidade

BV 01 – bomba de vácuo

BA 04 – bomba de transferência dos filtrados

TQ 02 – tanque de água de alimentação da bomba de vácuo

VA 03 – vaso de sedimentação de filtrado (Filtrado I)

VA 04 – vaso de água de lavagem

VA 05 – vaso de sedimentação do etanol

BA 05 – bomba de transferência da solução decantada do filtrado

BA 06 – bomba de transferência da água de lavagem para o reator

BA 07 – bomba de transferência do etanol decantado para o filtro

BA 08 e 09 – bomba de recirculação da coluna de lavagem secundária

CL 02 – coluna de lavagem secundária (lavador-aspersor)

BA 11 – bomba dosadora para a solução de NU

Identificação das linhas:

01 – NH_3 e ar para o reator de precipitação

02 – CO_2 para a precipitação do TCAU, diluição do UF_6 e limpeza do cilindro e linhas de UF_6

03 – CO_2 e UF_6 para o reator de precipitação

- 04 – suspensão de recirculação
- 05 – suspensão de TCAU para o filtro
- 06 – água da coluna de lavagem primária
- 07 – água de lavagem da batelada anterior
- 08 – água desionizada para a CL 01
- 09 – saída dos gases do reator
- 10 – solução de NH_4HCO_3 1,0 M para a lavagem da torta de TCAU
- 11 – etanol anidro
- 12 – água de lavagem
- 13 – etanol usado para o vaso de sedimentação
- 14 – filtrado para o vaso de sedimentação
- 15 – solução decantada do filtrado (contendo sólidos) para filtragem na batelada seguinte
- 16 – etanol decantado (contendo precipitado) para filtragem na batelada seguinte
- 17 – sobrenadante do filtrado para a unidade de tratamento de efluentes
- 18 -- sobrenadante do vaso de decantação de etanol para a unidade de tratamento de efluentes
- 19 – solução de nitrato de urânio

IV.4. EQUIPAMENTOS

Devido a reatividade do UF_6 com a água, substâncias orgânicas e alguns metais, a seleção de materiais para a unidade de

precipitação deve ser bastante criteriosa.

Alguns metais como cobre, alumínio, níquel e ligas a base de níquel, como monel, e aço austeníticos, apresentam alta resistência ao ataque do UF_6 e soluções contendo fluoretos. Cobre e alumínio são resistentes até uma temperatura de aproximadamente $100^\circ C$, enquanto que o aço inoxidável até uma temperatura de $90^\circ C$ ²⁵.

O reator de precipitação (Figura 20) da Unidade Piloto é feito em aço inoxidável 304 e tem uma capacidade de processar até 20 Kg de UF_6 por batelada.

O filtro, feito de aço inoxidável 304, possui um raspador, um bico de alimentação da suspensão e uma saída para o transporte pneumático.

A Figura 21 mostra a torta de TCAU dentro do filtro depois de lavada com solução de NH_4HCO_3 e etanol anidro.

A Figura 22 mostra uma vista frontal do filtro e a Figura 23 mostra o sistema de vácuo.

A Figura 24 mostra a autoclave usada para o cilindro tipo 5A. Essa autoclave de aço inoxidável 304 está colocada sobre uma balança digital a qual está ligada a um processador. Esse processador indica a vazão de UF_6 em Kg/h. A Figura 25 mostra os vasos de estocagem da solução de lavagem, etanol, do filtrado e etanol usado.

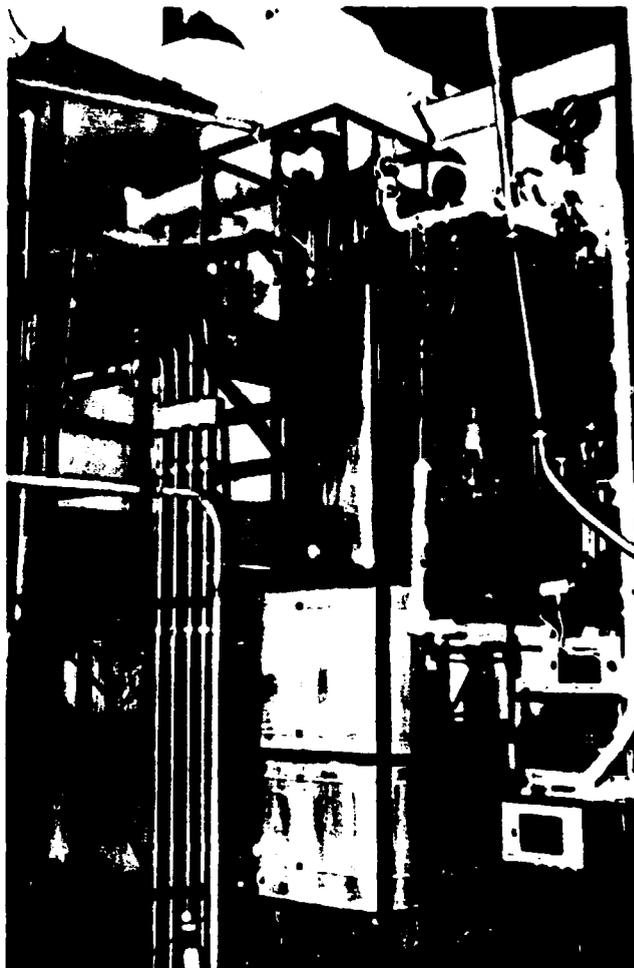


FIG. 20 – REATOR DE PRECITAÇÃO DO TCAU

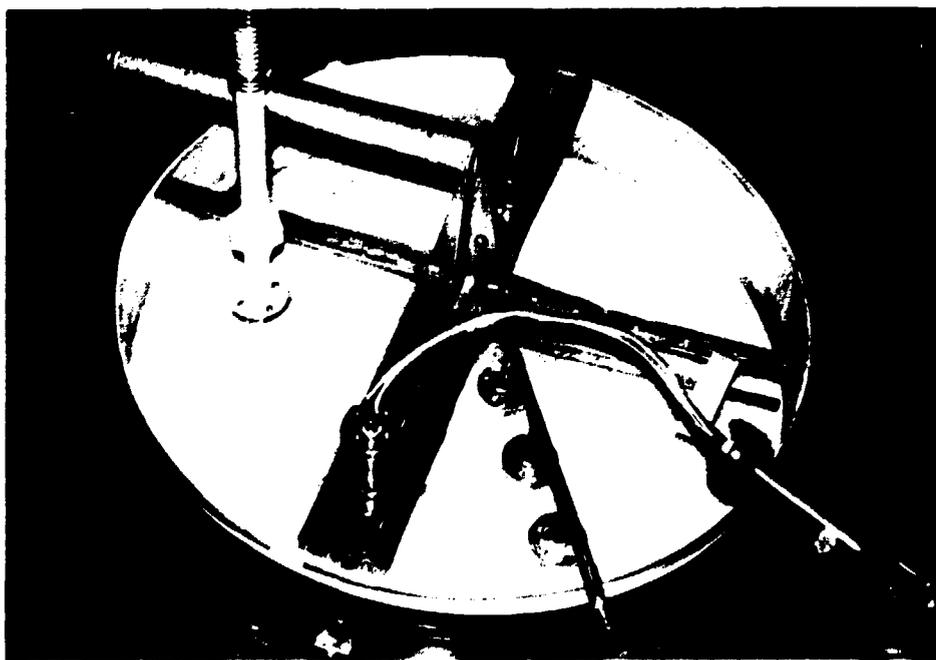


FIG. 21 – TORTA DE TCAU DENTRO DO FILTRO

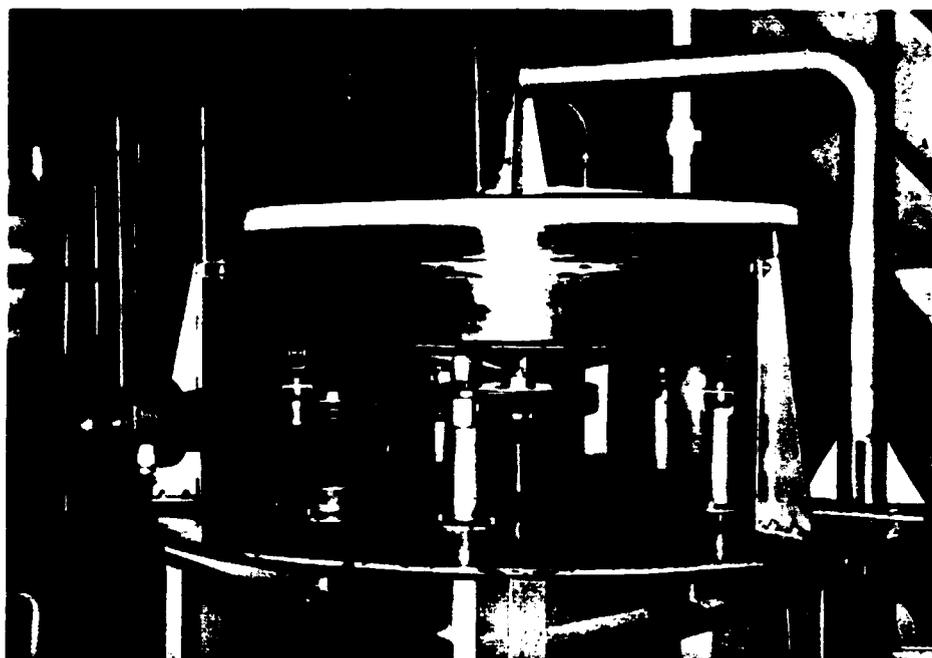


FIG. 22 – VISTA FRONTAL DO FILTRO

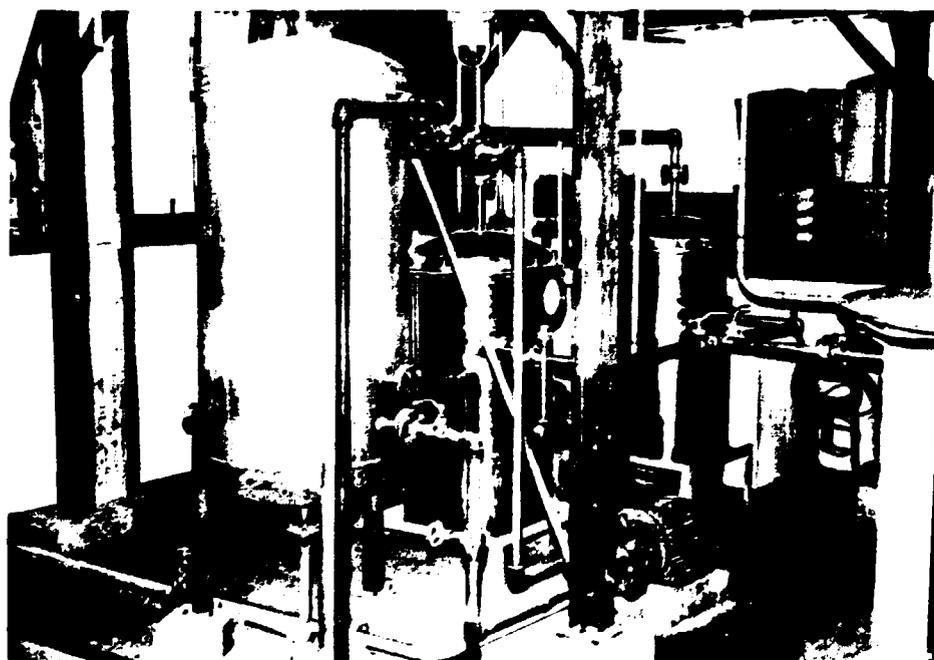


FIG. 23 – SISTEMA DE VÁCUO

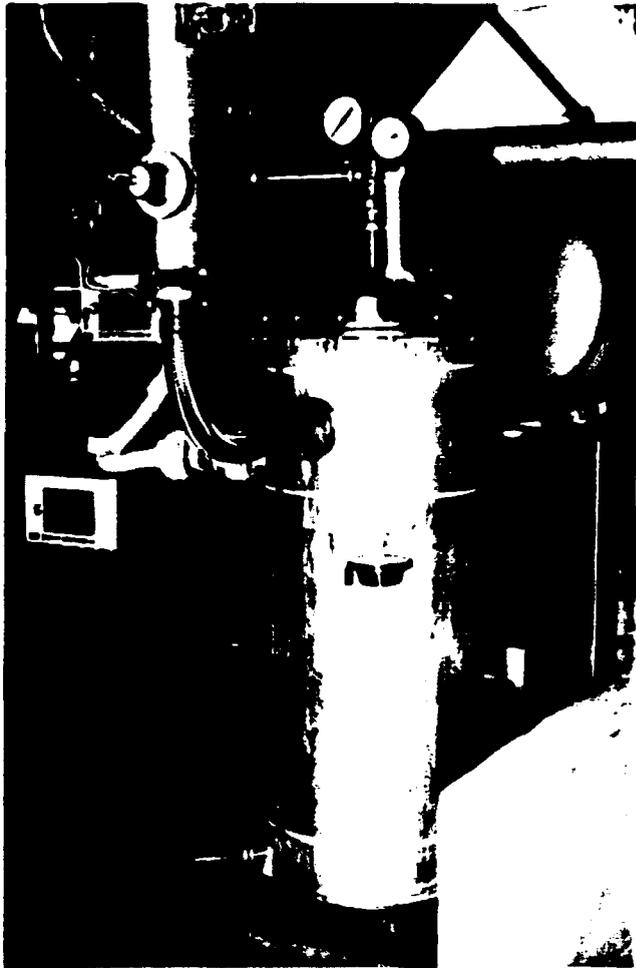


FIG. 24 – AUTOCLAVE PARA O CILINDRO 5A



FIG. 25 – VASOS DE ESTOCAGEM

IV.5. MATÉRIAS PRIMAS

Para que o produto apresente a pureza desejada é necessário um controle da composição química das diferentes matérias primas. A seguir é dada a especificação das principais matérias primas usadas.

- Água desmineralizada: possui uma resistividade elétrica entre 300.000 e 3.000.000 Ohms/cm/cm² ou um teor em NaCl de 0,1 mg/L, e estocada em tanques de polipropileno.

- Amônia Anidra - NH₃: a especificação da amônia é comercial tendo pureza mínima de 99,8% com um teor de água de 30 µg/g NH₃, e com teor de óleo de 2,5 µg/g NH₃.

- Dióxido de Carbono - CO₂: especificação comercial.

- Etanol: anidro (99,5° GL) de especificação comercial.

- Ácido Nítrico - HNO₃: especificação comercial (65%).

- Hexafluoreto de Urânio - UF₆: deve ter a
seguinte especificação ²⁷:

UF ₆	99,5%
Impurezas	Concentração máxima em µg/g U
Br	005
Cl	100
Nb	001
P	050
Ru	001
Sb	001
Si	100
Ta	001
Ti	001
Ag, Al, Ba, Bi, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, K, Ni, Na, Pb, Sn, Sr, Th, Zn, Zr	300

CAPÍTULO V

PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO TRICARBONATO DE AMÔNIO E URANILO

O Tricarbonato de Amônio e Uranilo para produzir, a partir de sua decomposição e redução, um pó de UO_2 com características adequadas às etapas subsequentes, como peletização e sinterização, deve possuir propriedades físicas e químicas bem definidas. Isso se faz necessário não somente devido a forte interdependência entre as propriedades do pó de TCAU e o pó/pastilha de UO_2 como também ao rigor das especificações do produto final, pastilhas de UO_2 sinterizadas.

As tabelas 2 e 3 mostram as principais características físicas e químicas que deve possuir o pó de TCAU.

Visando caracterizar e controlar a qualidade do TCAU foram desenvolvidos alguns métodos.

TABELA 2 – PRINCIPAIS PROPRIEDADES FÍSICAS DO TCAU 15.25

Área de superfície específica	~ 0.2 m ² /g
Densidade solta	1,0 a 1,5 g/cm ³
Granulometria	20 a 80 μ
Forma do cristal	mono cristal prismático arredondado nos vértices e nos lados cuja a relação comprimento diâmetro está entre 1:1 e 3:1
Densidade teórica	2.77 g/cm ³

TABELA 3 – PRINCIPAIS PROPRIEDADES QUÍMICAS DO TCAU 15.26.25

Fórmula grama	(NH ₄) ₄ UO ₂ (CO ₃) ₃	
	Teórico	Prático
Massa molecular	522.03	522
Urânio (%)	45.60	40 a 45
UO ₂ (%)	51.73	50 a 51.7
NH ₄ ⁺ (%)	13.79	13.0 a 13.7
CO ₃ ²⁻ (%)	34.48	33.8 a 34.4
F ⁻ (μg/g)	—	<500
H ₂ O (%)	—	2 a 3
Impurezas Gerais no TCAU	[E] μg/gTCAU	
Ag, Bi, Cd, Cu, Mg, Ca,	<200 250 200 2 <50 20 10 2	
Mo, Pb, Sn, W, Ta, Ti, Th		
Al, Mn, P		
Cr, Ni, Si, V, Zn		
B		
Fe		
Cl		
Co		
Ca, Ba		

V.1. IDENTIFICAÇÃO DO COMPOSTO

A identificação do TCAU é geralmente realizada através de uma análise de difração de raios-X.

A Figura 26 apresenta um difratograma típico do TCAU. Para um determinado intervalo de medida, procura-se identificar todos os picos calculando-se as distâncias interplanares por meio do ângulo de difração (Lei de Bragg). Os valores das distâncias interplanares relativas a cada pico, são então, comparadas com os valores discriminados na ASTM-NBS 539 ²⁸.

V.2. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA ²⁸

O pó de TCAU deve possuir um determinado grau de pureza de maneira que os contaminantes não comprometam a qualidade do pó de UO₂. O teor de fluoreto, nitrato e as impurezas metálicas gerais são os principais micro constituintes que devem ser controlados.

V.2.1. Teor de Fluoreto

O TCAU produzido a partir do UF_6 apresenta

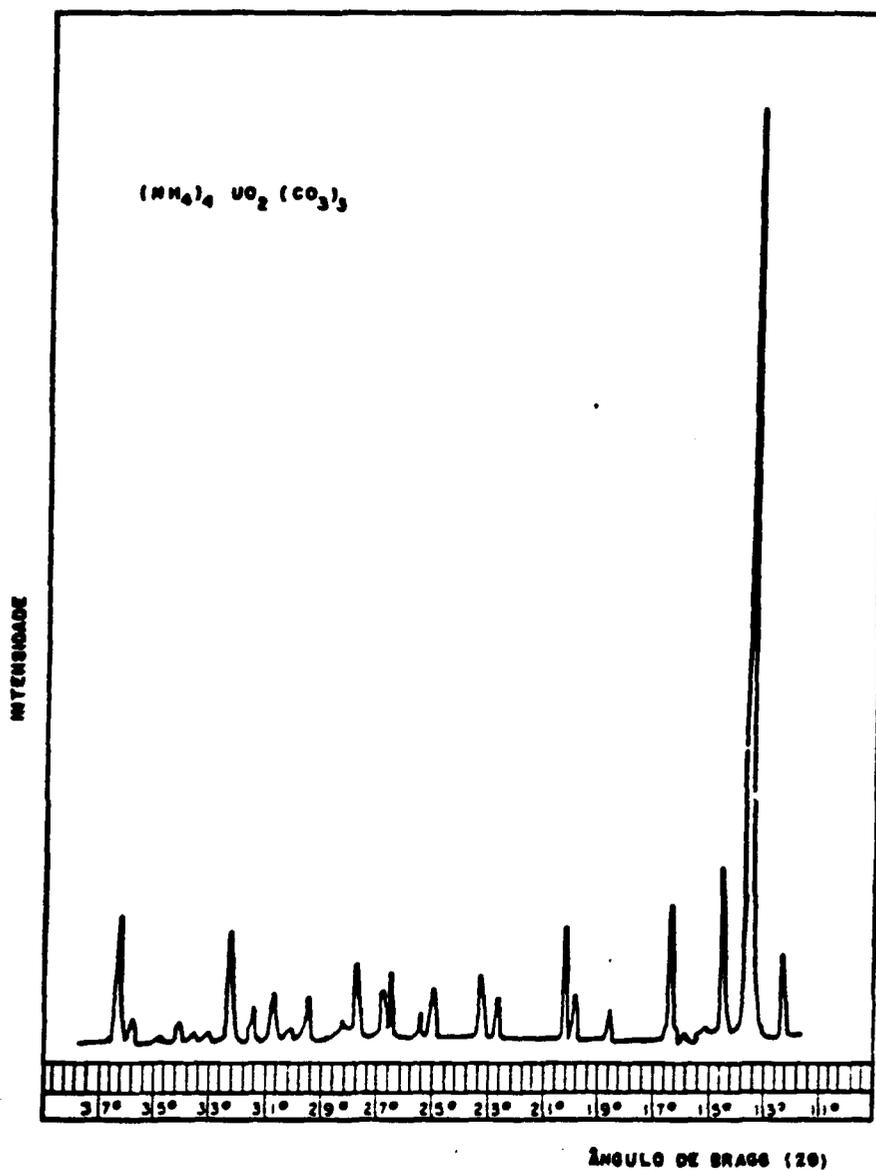


FIG. 26 – DIFRATOGRAMA TÍPICO DO TCAU

õ fon fluoreto como contaminante. Devido ao seu alto poder de corrosão que irá

comprometer os equipamentos utilizados na etapa de produção de UO_2 , a concentração deste íon deve ser controlada.

A técnica usada para a determinação do teor de fluoreto é a de Eletrodo Seletivo de Íons.

V.2.2. Teor de Nitrato

O TCAU pode ser também obtido a partir da solução de nitrato de urânio. Sendo assim o contaminante passa a ser o íon nitrato, que como o fluoreto, causa corrosão devido a formação dos gases NO e NO_2 durante a decomposição e redução do TCAU a UO_2 .

A técnica usada para a determinação do teor de nitrato envolve o uso de uma resina trocadora de íons para a separação, e a espectrofotometria para a quantificação do teor de nitrato.

V.2.3. Impurezas Metálicas

Os compostos de urânio destinados a fabricação de combustíveis devem apresentar elevada pureza química. A

presença de certos elementos, mesmo em micro quantidades contribuem para a diminuição do fluxo de nêutrons e/ou alteram as propriedades físicas das pastilhas de UO_2 .

Durante o processamento de urânio muitas impurezas permanecem como contaminantes e portanto devem sofrer um controle.

As principais impurezas metálicas são Ag, Al, Ca, Co, Li, B, Bi, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Si, V, Zn, Sn, Ba.

A técnica usada é a Análise Espectrográfica de Emissão Óptica.

V.2.4. Teor de Umidade

Um alto teor de umidade (solução aquosa de NH_4HCO_3 e etanol) no TCAU pode acarretar fundamentalmente dois problemas. O primeiro diz respeito ao seu transporte pneumático e sua escoabilidade no alimentador do forno de redução, pois quanto maior o teor de umidade do pó mais difícil se torna sua escoabilidade.

O segundo problema consiste na performance do forno de redução. A operação de redução do TCAU a UO_2 é realizada

adicionando-se de maneira intermitente uma determinada quantidade de TCAU, e quanto mais úmido for o pó maior será a energia necessária para sua decomposição e redução. Como consequência haverá uma oscilação mais acentuada da temperatura no interior do forno, comprometendo a qualidade do pó de UO_2 .

O método mais conhecido para a determinação do teor de umidade é o método de *Karl Fisher* ²⁶.

V.3. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

Além da caracterização química do TCAU, é extremamente importante a determinação de suas propriedades físicas, como área de superfície específica, distribuição granulométrica, atividade e forma das partículas.

V.3.1. Área de Superfície Específica

O método mais comumente empregado para a determinação da área de superfície específica, baseia-se na adsorção física do gás nitrogênio pelas partículas da amostra numa temperatura definida, segundo os

princípios descritos por *Brunauer, Emmet e Teller*, método B.E.T..

Através de inúmeros ensaios observou-se porém que para o pó de TCAU não ocorre adsorção do N_2 , tornando impossível a determinação do valor da área de superfície específica por este método.

V.3.2. Distribuição Granulométrica

Existem vários métodos que podem ser empregados na determinação da distribuição granulométrica de pós.

Para o de TCAU utilizou-se o aparelho conhecido como *Sedigraph* o qual, baseado na lei de *Stokes*, fornece a distribuição da percentagem de massa acumulativa em função do diâmetro esférico equivalente.

Porém, para o TCAU, esse método não tem apresentado uma boa reprodutibilidade nos resultados devido a dificuldade de preparação da amostra.

A Figura 27 mostra uma curva típica da distribuição granulométrica do TCAU.

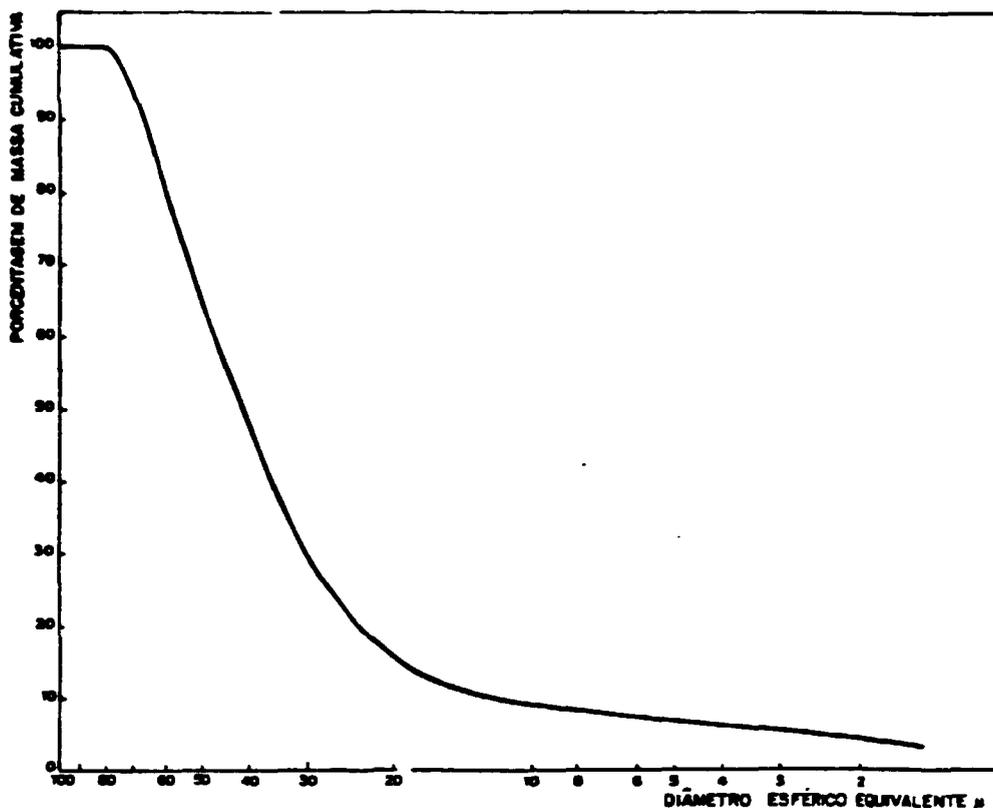


FIG. 27 – CURVA TÍPICA DA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO TCAU

V.3.3. Análise Termoanalítica

A análise termoanalítica permite avaliar as reações de decomposição do TCAU. Através da termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) é possível caracterizar de forma qualitativa a atividade do TCAU. A Figura 28 apresenta o TG e DTG para o TCAU quando aquecido, ao ar, a uma velocidade de 5°C/min.

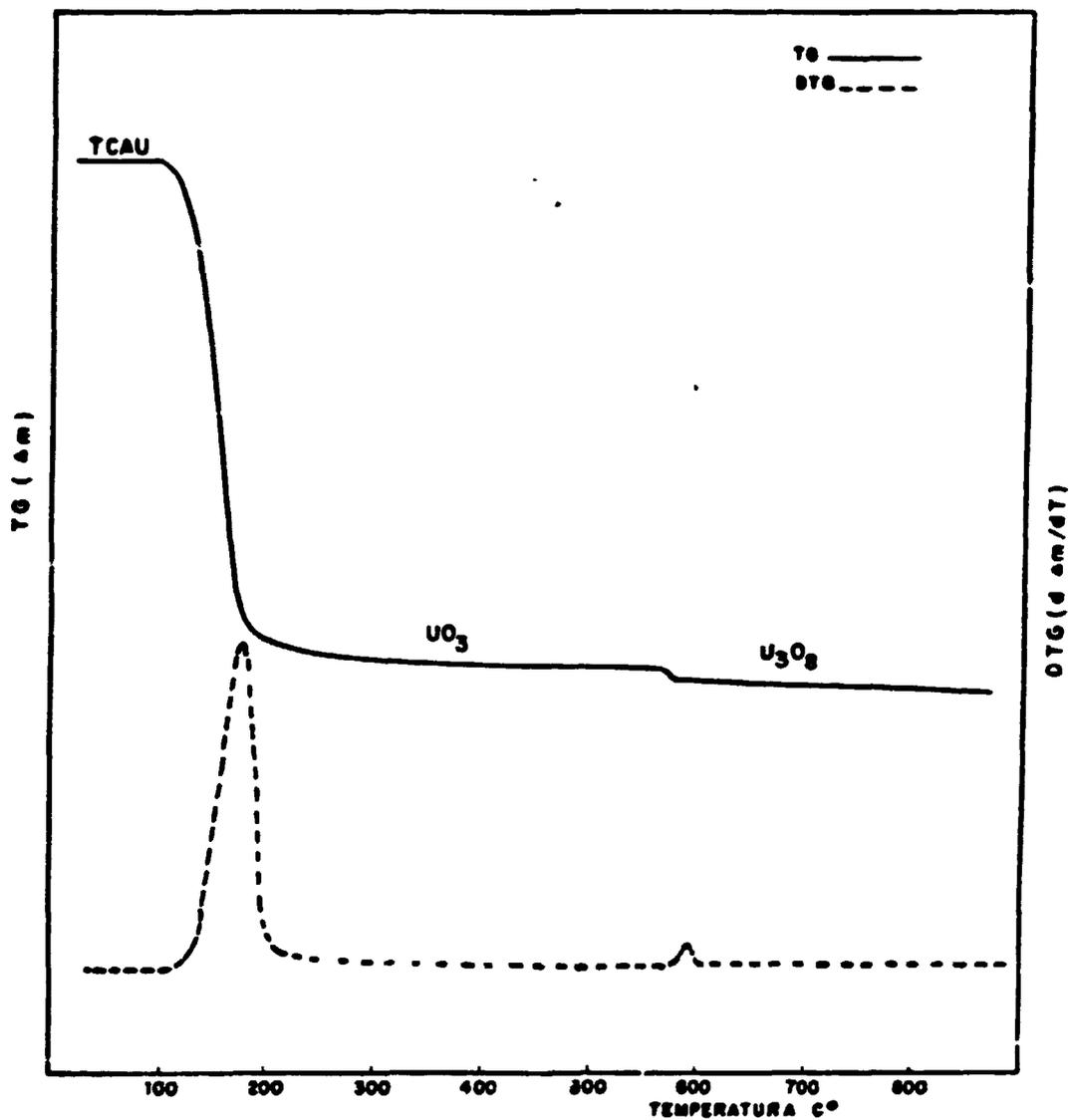


FIG. 28 - ANÁLISE TERMOANALÍTICA DO TCAU

Da Figura 28 observa-se que a temperatura de decomposição do TCAU \rightarrow UO₃ é de \sim 180°C. Esta temperatura depende da granulometria e área de superfície específica do material.

CAPÍTULO VI

ANÁLISE DOS PARÂMETROS DO PROCESSO PARA A PRECIPITAÇÃO DO TCAU

Este capítulo tem por objetivo analisar alguns dos parâmetros mais importantes do processo de obtenção do TCAU, fornecer informações sobre as etapas de lavagens e sobre os efluentes gerados na unidade.

As propriedades físicas e químicas do TCAU dependem dos parâmetros de precipitação, tais como, recirculação, pH e temperatura de precipitação, vazão do UF₆ ou do Nitrato de Uranilo ^{14, 15}.

VI.1. RECIRCULAÇÃO

Durante o processo de precipitação, as partículas sofrem um processo de arredondamento de suas extremidades devido a recirculação da suspensão.

A solução precisa ser recirculada para se evitar gradientes de concentração na interfase UF_6 - líquido e também aumentar a taxa de absorção dos gases NH_3 e CO_2 pela solução.

Deve-se porém, salientar que a recirculação da solução pode fragmentar os cristais de TCAU em virtude da interação partícula-partícula, partícula-parede da tubulação e partícula-rotor da bomba. Por esse motivo, a recirculação deve ser feita por uma bomba especial.

Como consequência dessa recirculação, os cristais de TCAU apresentam uma forma prismática com as extremidades arredondadas sendo que a razão comprimento-diâmetro está entre 1:1 e 3:1.

A figura 29 apresenta uma foto (MEV) dos cristais de TCAU obtidos na Unidade Piloto do IPEN/CNEN-SP.

VI.2. pH DE PRECIPITAÇÃO

Durante a etapa de precipitação, a dosagem dos reagentes NH_3 e CO_2 é realizada de maneira que o pH da suspensão se estabilize no intervalo de 8,0 a 8,5. Sabe-se que durante a precipitação ocorre a formação de uma solução tampão favorecendo a estabilidade do pH da suspensão ¹⁵.



FIG. 29 – FOTO (MEV) DOS CRISTAIS DE TCAU (AUMENTO 2000X)

A manutenção deste intervalo relativamente estreito é de fundamental importância para a qualidade do produto, pois para um valor de pH inferior a 8,0 pode ocorrer a precipitação do composto $(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2\text{F}_6$ (pentafluoreto de amônio e urânio).

A figura 30 apresenta um difratograma no qual pode-se identificar a presença deste composto.

Um outro aspecto importante da precipitação do TCAU ocorre em pH alcalino, diz respeito à corrosão. Em pH alcalino a ação



45



50



56



63



71

80

90

100

112

125

140

160

180

200



MICROCOPY RESOLUTION TEST CHART
NATIONAL BUREAU OF STANDARDS
STANDARD REFERENCE MATERIAL 1010a
(ANSI and ISO TEST CHART No. 2)

dos íons fluoretos é bastante minimizada.

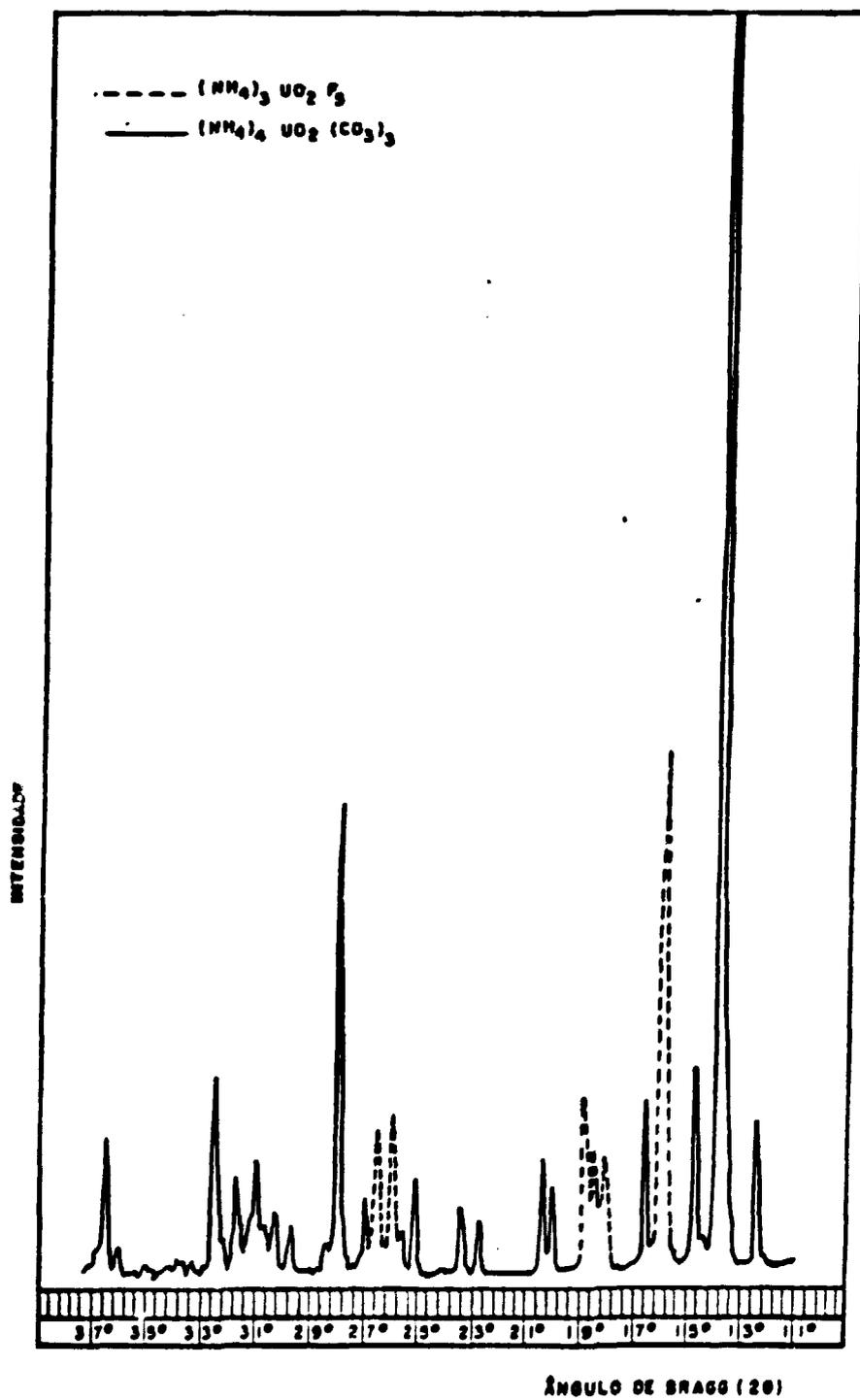


FIG. 30 - DIFRATOGRAMA DO TCAU COM $(\text{NH}_4)_3\text{UO}_2\text{F}_5$

VI.3. TEMPERATURA DE PRECIPITAÇÃO E VAZÃO DE UF₆

A temperatura de precipitação é limitada a 70° C devido a tendência do TCAU se decompor e também devido a redução acentuada da taxa de absorção dos gases NH₃ e CO₂ a partir dessa temperatura.

O tamanho dos cristais de TCAU aumenta com a temperatura de precipitação e diminui com o aumento da vazão de UF₆ ¹⁴⁻¹⁵. Variando-se a vazão de UF₆ e a temperatura de precipitação entre 45 e 60° C, o tamanho dos cristais do precipitado pode variar entre 10 e 200 μ ¹⁴⁻¹⁵.

Foram então, realizados diferentes testes de precipitação (Tabela 4) nos quais variaram-se a vazão do UF₆ e a temperatura de precipitação, com o objetivo de avaliar os efeitos dessas variações no pó de TCAU e conseqüentemente no pó de UO₂.

TABELA 4 – TESTES DE PRECIPITAÇÃO DO TCAU VARIANDO-SE A VAZÃO DE UF₆ E TEMPERATURA DE PRECIPITAÇÃO

Lote	Vazão de UF ₆ (Kg/h)	Temp. Média ppt.(° C)	pH de Precipitação
A	10,0	45	8,5
B	13,0	60	8,5
C	9,0	61	8,3
D	9,0	56	8,5
E	12,0	52	8,5

As Figuras 31, 32 e 33 apresentam uma microscopia eletrônica de varredura dos lotes A, B e E.

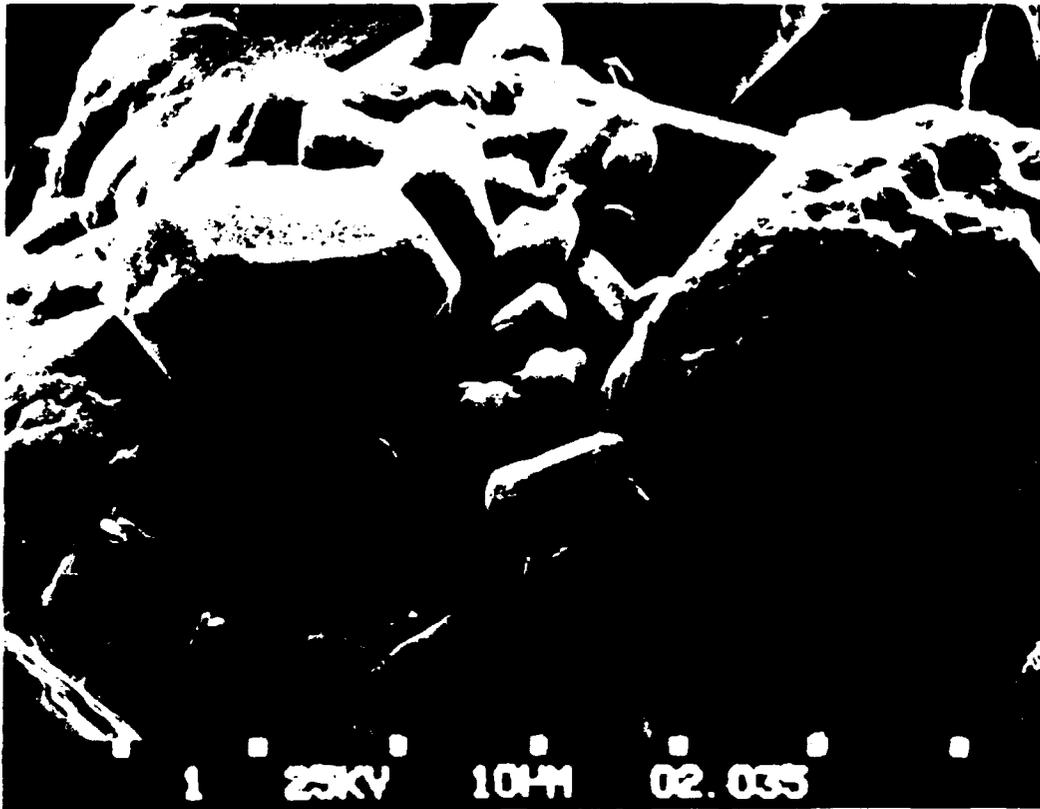


FIG. 31 – PÓ DE TCAU DO LOTE A (AUMENTO 2000X)

VI.3.1. Redução do TCAU a UO_2

Sabe-se que as propriedades físicas do pó de UO_2 dependem das do pó de TCAU^{14,15}. Em virtude da dificuldade para

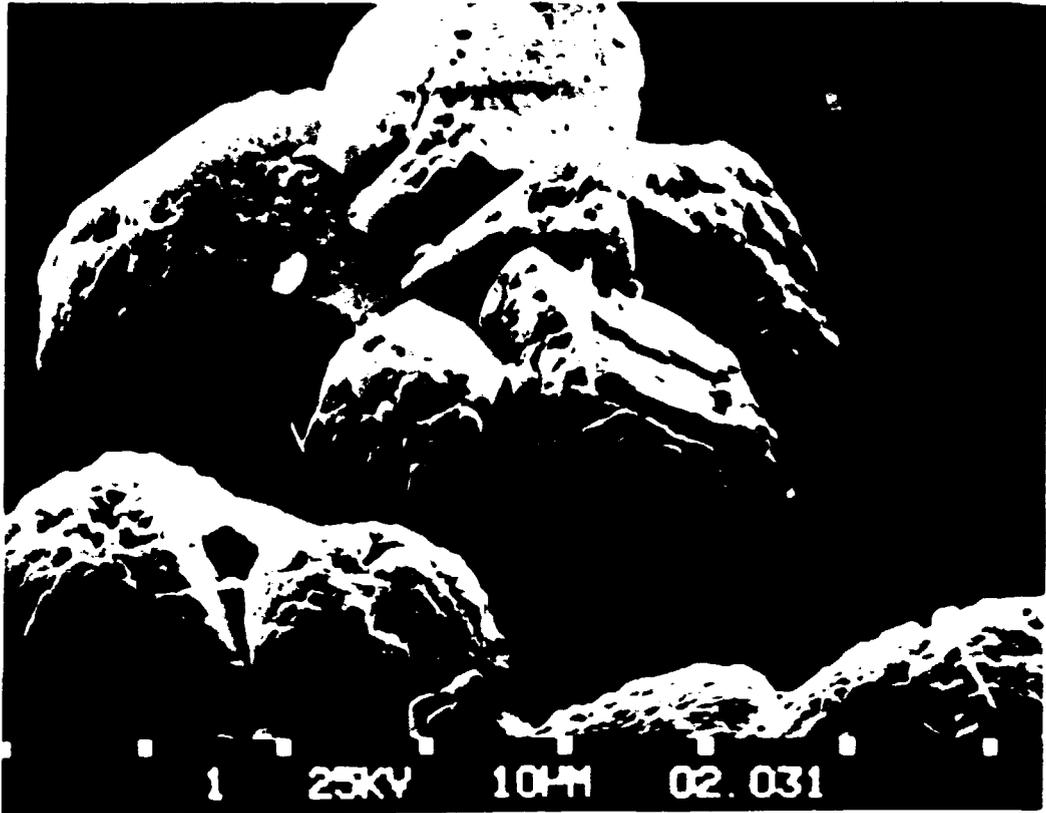


FIG. 32 – PÓ DE TCAU DO LOTE B (AUMENTO 2000X)

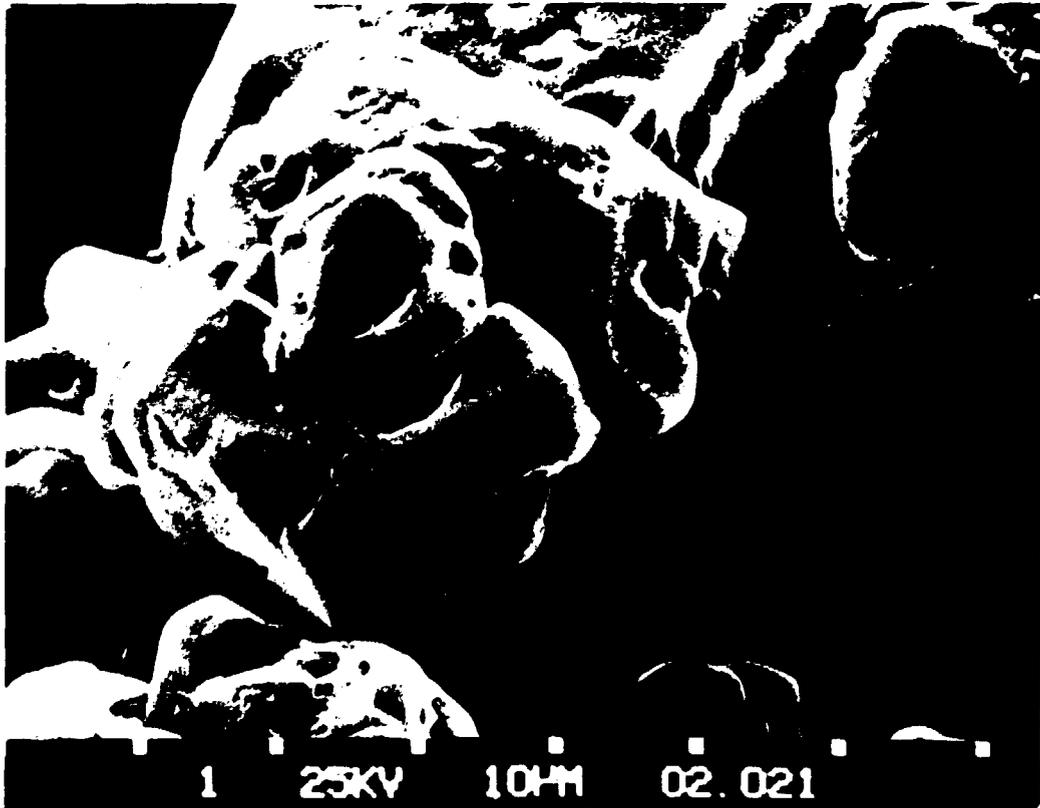


FIG. 33 – PÓ DE TCAU DO LOTE E (AUMENTO 2000X)

determinação da área de superfície específica e distribuição granulométrica do pó de TCAU, realizou-se a redução de todos os lotes a UO_2 e efetuou-se a caracterização física desse material.

As reduções foram realizadas a uma temperatura de 580°C em atmosfera de hidrogênio/vapor durante uma hora.

A Tabela 5 mostra os resultados da área de superfície específica para os diferentes lotes de UO_2 resultantes.

TABELA 5 – ÁREA DE SUPERFÍCIE ESPECÍFICA DOS LOTES DE UO_2

Lote	Área de Superfície Específica (m^2/g)
A	$6,2 \pm 0,1$
B	$5,7 \pm 0,1$
C	$6,0 \pm 0,2$
D	$5,7 \pm 0,1$
E	$5,2 \pm 0,1$

Da Tabela 5 observa-se que os valores obtidos estão bastante próximos, não evidenciando de forma acentuada o efeito da variação dos parâmetros de precipitação do TCAU (vazão de UF_6 e temperatura de precipitação) sobre a área de superfície específica do pó de UO_2 .

As Figuras 34 e 35 apresentam as curvas da

distribuição granulométrica do pó de UO_2 para os lotes A e B respectivamente.

O pó de UO_2 do lote A tem uma fração de 80% de partículas com diâmetro inferior a 10μ , enquanto que a fração de partículas do lote B inferior a 10μ é da ordem de 70%. Aparentemente o lote A possui uma fração maior de partículas finas que os demais em consequência, provavelmente, da baixa temperatura de precipitação do TCAU desse lote.

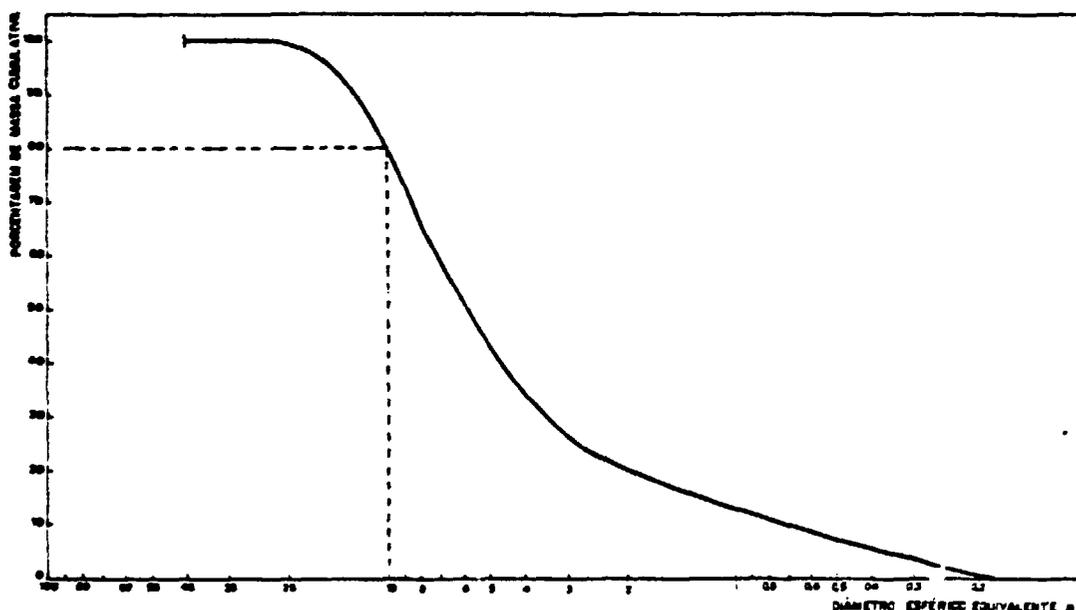


FIG. 34 - DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO PÓ DE UO_2 - LOTE A

VI.3.2. Compactação e Sinterização do UO_2

Objetivando ainda avaliar a influência dos parâmetros de precipitação do TCAU (vazão de UF_6 e temperatura de

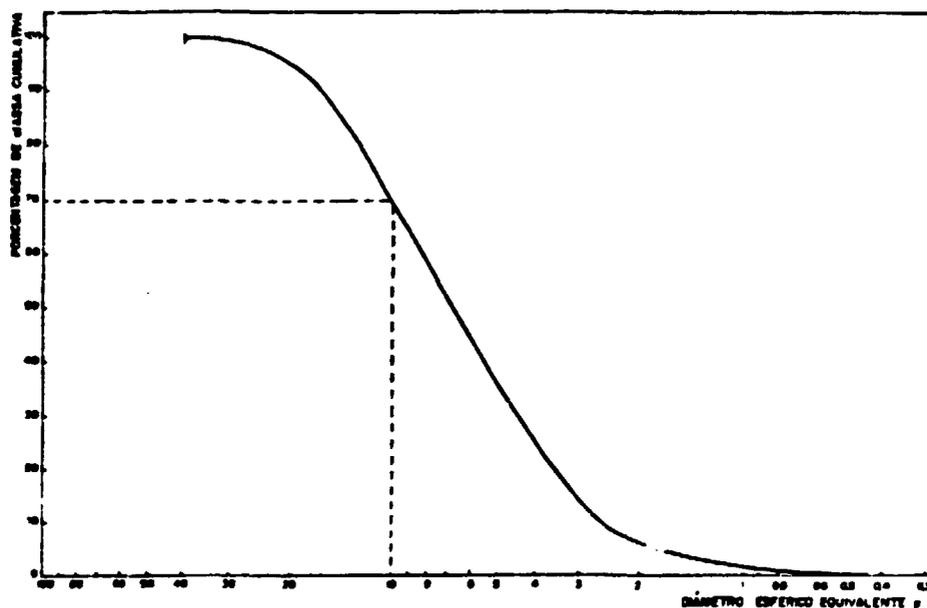


FIG. 35 – DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO PÓ DE UO_2 – LOTE B

precipitação) nas propriedades do produto final, pastilhas sinterizadas, os pós de UO_2 dos lotes A, B e E, foram compactados e sinterizados.

A compactação foi realizada no intervalo de pressão de 2 a 4 tf/cm^2 e as características das pastilhas "verdes" (não sinterizadas) foram as seguintes:

massa – ~ 4,7g

altura – ~ 10,2 mm

diâmetro – ~ 10,94mm

A Figura 36 mostra a variação da densidade das pastilhas "verdes" (% da densidade teórica, DT), com a pressão de compactação para os lotes A,B e E. Como pode se observar nesta figura, a diferença entre as densidades obtidas ao longo da variação da pressão de compactação é pouco significativa. Isso nos permite afirmar que os pós de UO_2 apresentam mecanismos de densificação semelhantes, não ficando muito evidenciada a influência da variação dos parâmetros de precipitação do TCAU, na compactação do UG.

A Figura 37 apresenta a variação da densidade da pastilha sinterizada (% da densidade teórica, DT) com a variação da densidade da pastilha "verde" (% da densidade teórica, DT).

Dessa figura, observa-se que o pó de UO_2 proveniente do lote B apresenta uma taxa de densificação superior a dos demais. Esse fenômeno nos permite afirmar que as propriedades do pó de UO_2 do lote B são diferentes das dos lotes A e E.

Um parâmetro que influencia bastante a sinterabilidade de um pó é a sua área de superfície específica ²⁹. Porém da Tabela 5, observamos que os valores da área de superfície específica dos pós de UO_2 dos lotes A,B e E são bastantes próximos. Contudo pós com área de superfície específica parecidas podem apresentar um comportamento diferente durante a sinterização devido a defeitos estruturais proveniente do processo de

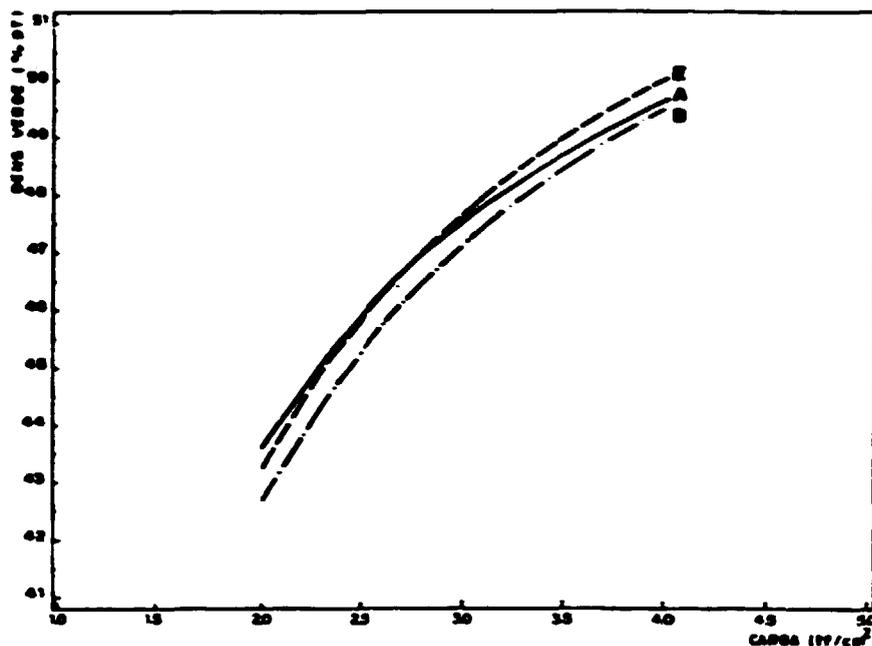


FIG. 36 – VARIAÇÃO DA DENSIDADE DAS PASTILHAS "VERDES"
(% DA DENSIDADE TEÓRICA, DT) COM A PRESSÃO DE
COMPACTAÇÃO

obtenção do material ³⁰.

Na etapa de sinterização ficou mais clara a diferença no comportamento dos pós de UO_2 . Isso se deve, provavelmente a alteração das propriedades físicas do TCAU decorrentes da variação dos parâmetros do processo de precipitação.

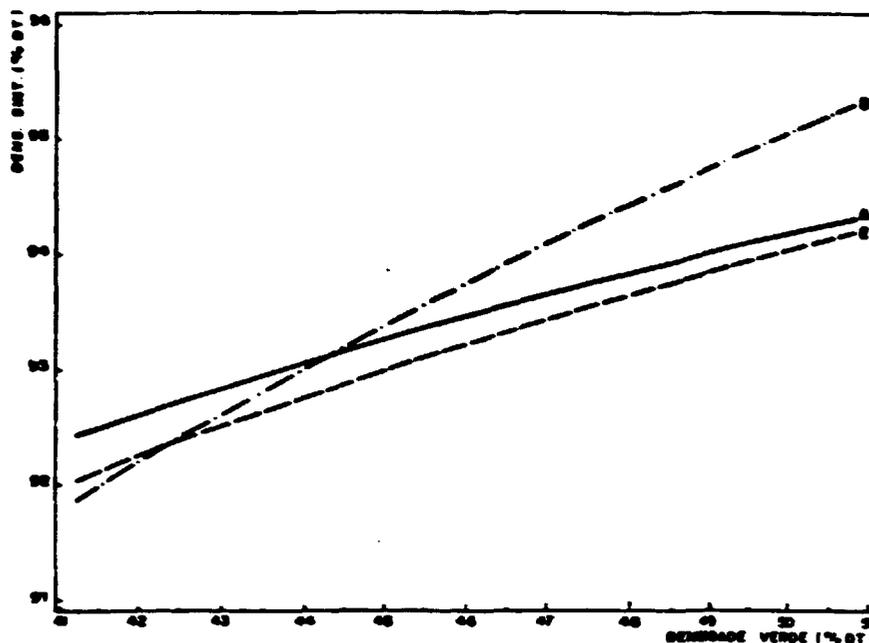


FIG. 37 – VARIAÇÃO DA DENSIDADE DA PASTILHA SINTERIZADA (% DA DENSIDADE TEÓRICA, DT) COM A VARIAÇÃO DA DENSIDADE DA PASTILHA "VERDE" (% DA DENSIDADE TEÓRICA, DT)

VI.4. LAVAGEM DO TCAU

Depois de precipitado, o TCAU é transferido para o filtro onde é lavado com uma solução de NH_4HCO_3 e em seguida com etanol anidro.

VI.4.1. Lavagem com NH_4HCO_3 – 1,0M

Essa lavagem é realizada, visando uma redução do teor de fluoreto do TCAU. Com a finalidade de se definir a concentração da solução de lavagem mais adequada, realizou-se um estudo da solubilidade do TCAU em soluções de NH_4HCO_3 com a concentração variando de 0,5 a 1,2M, e também em água. A Tabela 6 mostra os resultados desse estudo.

TABELA 6 – SOLUBILIDADE DO TCAU NA ÁGUA E EM SOLUÇÕES DE BICARBONATO DE AMÔNIO

Substância	Solubilidade U (g/L)
Água	29,40
NH_4HCO_3 – 0,5M	12,70
NH_4HCO_3 – 0,8M	7,08
NH_4HCO_3 – 1,0M	5,50
NH_4HCO_3 – 1,1M	5,40
NH_4HCO_3 – 1,2M	5,35

Observa-se pelos resultados da Tabela 6, que a partir de 1,0M o aumento da concentração de NH_4HCO_3 provoca uma variação muito pequena na solubilidade do TCAU. Paralelamente foi verificado que o teor de F^- residual no TCAU, após a lavagem, independe da concentração de NH_4HCO_3 .

Além disso a solução de NH_4HCO_3 é produzida na coluna lavadora-absorvedora da Unidade de Produção de UO_2 , através da absorção da NH_3 e CO_2 resultante da decomposição do pó de TCAU; e para uma concentração acima de 1,0M a eficiência dessa coluna é sensivelmente reduzida.

VI.4.2. Lavagem com Etanol Anidro

A lavagem com etanol é realizada para diminuir o teor de umidade do TCAU.

Optou-se pelo etanol anidro devido a insolubilidade do TCAU nesse tipo de álcool, sua disponibilidade comercial e custo.

Para se verificar a insolubilidade do TCAU no etanol, foram coletados alguns litros de etanol usado na lavagem, deixou-se em repouso retirando-se amostras para controle como indicado na Tabela 7.

Observou-se que após alguns minutos da coleta do etanol, houve o aparecimento de um precipitado no fundo do recipiente. Pelos resultados (Tabela 7) verifica-se que a partir de 2 horas, praticamente não existe urânio no etanol. O urânio encontrado no início é devido ao arraste de partículas finas de TCAU durante a lavagem. Portanto, após duas

TABELA 7 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO NO ETANOL
COM O TEMPO

Amostra	Tempo Após Retirada Amostra 1	Concentração U (mg/L)
1	*	2500
2	30 min	500
3	2 horas	0,5
4	3 horas	0,2
5	16 horas	0,1
6	25 horas	<0,1

* – amostra retirada imediatamente após a coleta

horas de repouso, a solução sobrenadante (etanol e água), praticamente isenta de urânio pode ser enviada para uma Unidade de Tratamento de Efluentes.

Com a finalidade de se determinar o teor de umidade (solução aquosa de NH_4HCO_3 e etanol) do TCAU, uma determinada massa do material foi calcinada a 900°C por 3 horas. A massa do produto final (U_3O_8) foi então comparada com o valor teórico.

Na calcinação do TCAU a U_3O_8 o valor teórico da massa de U_3O_8 corresponde a 53,767% da massa inicial de TCAU.

A Tabela 8 mostra os resultados obtidos em 3 ensaios realizados.

O valor de umidade obtido para o TCAU está

coerente com o valor típico de 3,0%, encontrado na literatura ²⁴.

TABELA 8 – CALCINAÇÃO DO TCAU A U_3O_8 PARA DETERMINAÇÃO DA UMIDADE

Massa TCAU (g)	Massa U_3O_8 (g)	M $\frac{TCAU}{U_3O_8}$ (%)	Umidade (%)
30,001	15,412	51,371	2,40
29,560	15,018	51,018	2,75
29,746	15,339	51,566	2,20

**VI.5. COMPARAÇÃO DOS TEORES DAS IMPUREZAS METÁLICAS
OBTIDAS NO TCAU COM OS VALORES TÍPICOS
MOSTRADOS NO CAPÍTULO V**

Foram realizadas várias bateladas na Unidade e em cada uma delas foi feita a análise espectrográfica de emissão óptica.

O resultado que é apresentado na Tabela 9 é uma média de todas as análises realizadas.

TABELA 9 – COMPARAÇÃO DOS TEORES DE IMPUREZAS METÁLICAS
OBTIDO NO TCAU COM OS VALORES TÍPICOS

Elemento	Impurezas no TCAU produzido ($\mu\text{g/gU}$)	Valores Típicos ($\mu\text{g/gU}$)
Cd	< 0,1	< 200
B	~ 0,3	2
P	< 55	250
Fe	< 14	< 50
Cr	< 5	200
Ni	< 4	< 200
Mo	< 2	< 200
Zn	< 10	200
Si	< 16	200
Al	< 14	250
Mn	< 2	250
Mg	~ 10	< 200
Pb	~ 1	< 200
Sn	< 1	< 200
Bi	< 2	< 200
V	< 3	< 200
Cu	~ 1,4	< 200
Ba	< 1	2
Co	< 10	10
Ca	< 2	2

VI.6. COMPOSIÇÃO DOS EFLUENTES GERADOS PELA UNIDADE PILOTO DE PRODUÇÃO DE TCAU DO IPEN/C.NEN – SP

A Unidade de Produção de TCAU gera principalmente dois tipos de efluentes. O filtrado, resultado da primeira filtração do TCAU e o etanol. A Tabela 10 mostra a composição média desses efluentes quando o TCAU é produzido a partir de UF_6 , e a Tabela 11 quando o

TCAU é produzido a partir do nitrato de urânio.

TABELA 10 – COMPOSIÇÃO MÉDIA DOS EFLUENTES DO TCAU
OBTIDO A PARTIR DO UF₆

	Íon	Concentração Média
Filtrado	U ⁺⁶ CO ₃ ²⁻ + HCO ₃ ⁻ NH ₄ ⁺ F ⁻	300mg/L 80g/L 110g/L 70g/L
Etanol	U ⁺⁶ CO ₃ ²⁻ + HCO ₃ ⁻ NH ₄ ⁺ F ⁻	0,4mg/L 25g/L 20g/L 4g/L

TABELA 11 – COMPOSIÇÃO MÉDIA DOS EFLUENTES DO TCAU
OBTIDO A PARTIR DO NU

	Íon	Concentração Média
Filtrado	U ⁺⁶ CO ₃ ²⁻ + HCO ₃ ⁻ NH ₄ ⁺ NO ₃ ⁻	300mg/L 90g/L 100g/L 100g/L
Etanol	U ⁺⁶ CO ₃ ²⁻ + HCO ₃ ⁻ NH ₄ ⁺ NO ₃ ⁻	0,4mg/L 28g/L 23g/L 6g/L

CAPÍTULO VII

COMENTÁRIOS FINAIS

Existem várias literaturas que citam que as propriedades físicas do pó de TCAU (granulometria, área de superfície específica) variam em função dos parâmetros de precipitação (vazão do UF_6/NU e temperatura de precipitação).

Todas essas literaturas afirmam que a granulometria do TCAU aumenta com a temperatura de precipitação e diminui com o aumento da vazão de UF_6/NU ^{14.15}. Porém não foi encontrado nenhum estudo que mostrasse como ocorre essa variação. A partir dessas informações foram feitas então, várias partidas de TCAU em diferentes condições (Capítulo VI – VI.3), com objetivo de se constatar os efeitos dessas variações.

Como visto no Capítulo V não foi possível caracterizar fisicamente com precisão o pó de TCAU. Mas como suas propriedades estão intimamente ligadas com as do UO_2 , fez-se a redução do TCAU a UO_2 . Em seguida foram realizadas a análise granulométrica e a

determinação da área de superfície específica dos vários lotes de UO_2 . Porém não se encontrou nem na granulometria, nem na área de superfície específica do pó de UO_2 , alguma variação que viesse a indicar conclusivamente a dependência dessas propriedades com os parâmetros de precipitação do TCAU.

Partiu-se então para a peletização do UO_2 . Também nesse caso não se encontrou uma variação acentuada nas densidades das pastilhas "verdes" dos diferentes lotes, que indicasse alguma correlação mais forte com a variação dos parâmetros de precipitação do TCAU (Figura 37).

Como última tentativa para se relacionar a variação dos parâmetros de precipitação do TCAU com as características do UO_2 fez-se então, a sinterização das pastilhas.

Nas pastilhas sinterizadas notou-se (Figura 38) que houve uma variação mais significativa na taxa de densificação, pelo menos entre dois lotes. Isso indica que, a variação dos parâmetros de precipitação do TCAU influenciam as propriedades do produto final, as pastilhas sinterizadas de UO_2 .

Os ensaios realizados não foram totalmente conclusivos. Uma série de motivos poderiam ser apontados para justificar esse fato, como a dificuldade de se manter constante a vazão de UF_6 e a utilização de uma bomba de recirculação e uma bomba de transferência inadequadas.

Pôde-se perceber porém, que existe uma interdependência entre os parâmetros de precipitação do TCAU e as

propriedades físicas do UO_2 . Pós de TCAU produzidos em condições diferentes produzem pós de UO_2 diferentes que se peletizam e se sinterizam diferentemente. Com isso pode-se dizer que os parâmetros de precipitação do TCAU influenciam suas características físicas, já que são essas características que comandam o comportamento do UO_2 na compactação e sinterização.

Esse estudo deverá ter seu prosseguimento no sentido de se constatar definitivamente a influência dos parâmetros de precipitação do TCAU nas suas propriedades físicas e de se quantificar essa influência.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BENEDICT, M. & PIGFORD, T.H. Nuclear chemical engineering. New York, N.Y., McGraw-Hill, 1957.
2. OOSTERKAMP, W.J. & MARZO, M.A.S. Ciclo de combustível do urânio e tório. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1979. (IEA/INF-69).
3. DUDERSTADT, J.J. & HAMILTON, L.J. Nuclear reactor analysis. New York, N.Y., John Wiley, 1976.
4. GRAVES, H.W. Nuclear fuel management. New York, N.Y., John Wiley, 1979.
5. SILVENNOINEN, P. Reactor core fuel management. Oxford, Pergamon, 1976.
6. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. The recovery of uranium: proceedings of a symposium on ... held in São Paulo. 17-21 August. 1970. Viena, 1971.
7. LONG, J.T., ed. Engineering for nuclear fuel reprocessing. New York, N.Y., Gordon & Breach, 1967.

8. NECHOD, F.G. & SCHUBERT, J. Ion-exchange technology. New York, N.Y., Academic, 1956.
9. MARINSKY, J.A., ed. Ion-exchange. A series of advances. New York, N.Y. Marcel Dekker, 1969.
10. KUNIN, R. Ion exchange resins. New York, N.Y., John Wiley, 1972.
11. SILVA, F.P. & BABA, S. Comunicação pessoal.
12. BABA, S. Operação de uma unidade semi-industrial de produção de UO₃. São Paulo, 1982. (Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
13. PETERSON, S. & WYMER, R.G. Chemistry in nuclear technology. Reading, Mass., Addison, 1963.
14. VOLLATH, D. & WEDEMEYER, H. Uranium dioxide, UO₂, preparation and ceystallographic proprieties. In: KEIN, R. & KELLER, C., eds. U-Uranium. 8.ed. Berlin, Springer, 1984. (Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, vol. 55, suppl.C4).
15. CANADA. CA Patent 933.336. Method of preparing uranium dioxide powder. VIETZKE, H.; PLOGER, F.; WEGNER, K.; PIRK, H. Sep. 11, 1973.

16. REAKTOR – BRENNLEMENT UNION. Hanau, Germany, F.R., s.d.
p. 14–6. (catálogo de serviços).
17. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Regulations of the safe transport. Notes on certain aspects of the regulations. Vienna, 1962. (IAEA–SS–07)
18. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Regulations of the safe transport of radioactive materials. Vienna, 1973. (IAEA–SS–06)
19. KELLER, C. The chemistry of the transuranium elements. Nunsberg, Verlag, 1971. (Kernchemie in Einzeldarstellungen, vol.3).
20. CLEVELAND, J.M. The chemistry of plutonium. Illions, Ill., American Nuclear Soc., 1979.
21. ASSMANN, H. & DORR, W. Microstructure and density of UO₂ pellets for light water reactors as related to powder proprieties. In: VINCENZI, P. ed. Ceramic powders. Amsterdam, Elsevier, 1983. p.707–18.
22. BRANDBERG, S.G. The conversion of uranium hexafluoride to uranium dioxide. Nucl. Technol., 18(2):177–84, 1973.
23. HENKE, M. & KLEMM, U. Entwicklungsstand der herstellungsverfahren von UO₂ Kernbrennstoff. Kernenergie, 23(9):313, 1980.

24. ASSMANN, H. & BECKER, M. Technology of UO_2 fuel fabrication by the AUC powder process. In: KRAFTWERK UNION. European nuclear conference, held in Hamburg, 6-11 May, 1979. Berlin, s.d. p.2-6.
25. BACHER, W. & JACOB, E. Verbindungen mit fluor. In: KEIM, R. & KELLER, C. eds. U-Uran. 3.ed. Berlin, Springer, 1980. (Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, vol.55, suppl. C8).
26. WEDEMEYER, H. (KFK). Comunicação pessoal.
27. BACHER, W. von & JACOB, E. Uranhexafluorid-chemie und technologie eines grundstoffs des nukleare brennstoff-kreislaufes. Chem. Ztg., 106(3):117-36, 1982. (tabelle 3, p.128)
28. GOMES, R.G. & ABRÃO, A. Controle de qualidade do tricarbonato de amônio e uranilo. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, jun. 1984. (Relatório interno).
29. RIELLA, H.G.; MARTINEZ, L.G.; IMAKUMA, K. Determination of crystallite site in UO_{2+x} powder by x-ray diffraction. J. Nucl. Mater., 153:71-5, 1988.
30. RIELLA, H.G. Determinação do tamanho de cristalito e tensões residuais em pós de MgO e em compactos sinterizados de UO_{2+x} . Cerâmica, 32(199):185-6, 1986. (apres. no Congresso Brasileiro de Cerâmica, Rio de Janeiro, abril, 1986).