

# DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DE "SCRAPS" RESULTANTES DA FABRICAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS NUCLEARES DE URÂNIO METÁLICO

Ruth L. Camilo; Terezinha A. Kuada; Christina A. L. G. O. Forbicini;  
Victor H. Cohen; Bertha F. Araújo; Afonso S. T. Lobão

CNEN/IPEN/MQ-MQQ  
Caixa Postal 11049  
05508-900, São Paulo, SP, Brasil

## RESUMO

O urânio metálico revestido com alumínio é um combustível nuclear empregado em reatores de pesquisa. Durante a sua fabricação, parte deste urânio não é aproveitado, constituindo os chamados "scraps". Neste sentido, estudou-se a dissolução destes "scraps", iniciando-se pela remoção química do revestimento de alumínio com solução de NaOH/NaNO<sub>3</sub>. A dissolução do urânio metálico foi feita com HNO<sub>3</sub> à ebulição, estudando-se a influência dos seguintes parâmetros: presença de oxigênio, concentração de HNO<sub>3</sub>, relação molar HNO<sub>3</sub>/urânio, volume útil ocupado pelos gases e pressão do sistema. Pelos resultados obtidos verificou-se que, otimizadas as condições, a dissolução do alumínio foi de 100%, com perda de urânio inferior a 0,1%, e a taxa de dissolução do urânio metálico foi maior em HNO<sub>3</sub> 8M, com reaproveitamento total dos vapores nitrosos. Desta forma, obtem-se uma solução final em condições de ser utilizada novamente na fabricação do combustível nuclear. Este processo pode, também, ser empregado na dissolução do combustível nuclear irradiado para o tratamento segundo o processo PUREX convencional.

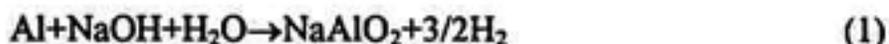
## INTRODUÇÃO

Apresenta-se o estudo da dissolução de amostras de combustível de urânio natural metálico revestido de alumínio, visando a obtenção de condições otimizadas para o sistema. O revestimento de alumínio foi solubilizado com solução alcalina de NaOH/NaNO<sub>3</sub> e o urânio metálico com HNO<sub>3</sub>.

O presente estudo teve por objetivo o desenvolvimento de um processo para a recuperação de urânio de "scraps", resultantes da fabricação de combustíveis de urânio metálico ou de combustíveis que estejam fora das especificações.

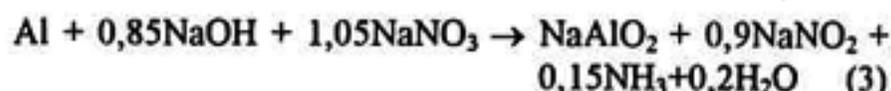
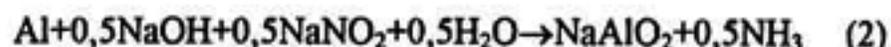
## CONSIDERAÇÕES GERAIS

A dissolução alcalina do revestimento de alumínio obedece uma cinética de primeira ordem [1,2], representada pela equação da reação:

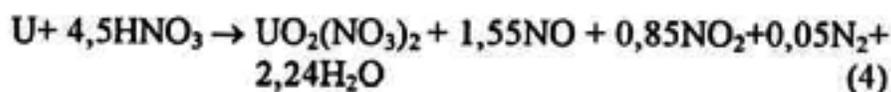


A liberação de hidrogênio pode ser minimizada pela adição de nitrito ou nitrato de sódio, segundo as equações

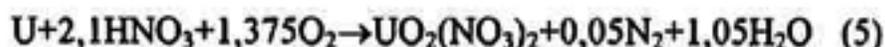
das reações:



O urânio metálico dissolve-se em solução de ácido nítrico na temperatura de ebulição e, dependendo das condições de dissolução, a estequiometria da reação varia. Para uma concentração de HNO<sub>3</sub> de 11,7M, a equação estimada da reação de dissolução será:



Os vapores de óxido de nitrogênio (NO) produzidos podem ser oxidados pela adição de oxigênio ou de ar. O NO<sub>2</sub> reage com o vapor d'água formando o ácido nítrico. Se todos os vapores nitrosos retornarem ao sistema sob a forma de ácido nítrico, ter-se-á, então, a condição de dissolução, tradicionalmente conhecida como "fumeless" e a equação da reação pode ser simplificada:



A reciclagem total dos vapores nitrosos é, neste trabalho, a condição a ser alcançada, tendo em vista a preservação do meio ambiente, economia, segurança, eficiência e confiabilidade do sistema.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Materiais e Reagentes:

- Pastilhas de urânio metálico de 2,8 cm de diâmetro, 1cm de altura, massa (m) aproximada de 110g, área superficial total de 21,11cm<sup>2</sup>. Procedência: Instalação de Urânio Metálico do Departamento do Ciclo do Combustível do IPEN-CNEN/SP.
- Ácido nítrico P.A, marca Merck.
- Dissolvedor de vidro borossilicato, com capacidade de 3,5L, marca Qvtec.
- Balão de vidro borossilicato, com capacidade de 3,5L, marca Perlab.
- Condensadores de vidro borossilicato com dupla serpentina e encamisamento, marca Perlab.
- Colunas de vidro borossilicato, com capacidade de 0,4L, marca Qvtec, com anéis de Raschig e ácido nítrico 0,01M como solução absorvedora.
- Frasco lavador de vidro PIREX, com capacidade de 0,4L, marca Qvtec, com ácido nítrico 0,01M como solução absorvedora.
- Banho termostatizado, marca Láctea.
- termômetro de mercúrio, escala de 0 a 200°C, marca Incotherm.
- Oxigênio, marca Oxigênio do Brasil.
- Válvula reguladora de pressão, marca Festo.
- Rotâmetro, marca Omel.
- Manômetro, marca Burdex.
- Manta aquecedora, marca Fisatom.

**Dissolução do Revestimento de Alumínio.** As condições utilizadas neste experimento foram exatamente aquelas empregadas em estudos anteriores [2,3]. Utilizou-se uma solução de NaOH/NaNO<sub>3</sub>, respectivamente 3M e 3,7M, com um excesso de 50%(v/v) em relação ao estequiométrico (Eq. 3).

**Dissolução do Urânio Metálico.** Realizaram-se todos os experimentos usando-se pastilhas de urânio metálico e ácido nítrico à temperatura de ebulição. Na Figura 1 tem-se o arranjo experimental.

Estudou-se a influência dos seguintes parâmetros na taxa de dissolução:

- presença de oxigênio,
- concentração de ácido nítrico,
- relação molar HNO<sub>3</sub>/urânio,
- volume útil ocupado pelos gases,
- pressão do sistema.

### DADOS EXPERIMENTAIS

**Dissolução Alcalina.** Na dissolução alcalina do revestimento de alumínio com NaOH/NaNO<sub>3</sub>, utilizou-se

uma relação mássica U:Al de 50:1. Observou-se a dissolução completa do alumínio, enquanto o urânio permaneceu insolúvel, com perda inferior a 0,1%.

**Dissolução Ácida.** Em todos os experimentos mantiveram-se constantes a área superficial da pastilha de urânio metálico, as duas colunas de absorção e o frasco lavador.

Os resultados apresentados neste trabalho representam a média de pelo menos dois experimentos.

**Influência do Oxigênio na Taxa de Dissolução do Urânio Metálico.** Inicialmente, realizaram-se os experimentos na ausência de oxigênio. Nos demais, o oxigênio esteve sempre presente com dois pontos de entrada no sistema: o primeiro, mergulhado na solução e o segundo, na parte superior do dissolvedor, próximo à saída para o condensador. Utilizou-se ácido nítrico 11,7M, relação molar HNO<sub>3</sub>/urânio de 6,7 e um condensador tipo serpentina, com área de condensação de 1500cm<sup>2</sup>. Na Tabela 1 mostram-se os resultados observando-se que, nas mesmas condições de operação, a taxa de dissolução ( $r_{diss}$ ) foi maior na presença de oxigênio a uma vazão ( $Q_{O_2}$ ) de 7,5 NL/h e o tempo de dissolução ( $t_{diss}$ ) foi menor.

TABELA 1. Influência do Oxigênio na Taxa de Dissolução do Urânio Metálico

$m_U$ <sup>*</sup> (g)	$[HNO_3]_i$ <sup>**</sup> (M)	$Q_{O_2}$ (NL/h)	$t_{diss}$ (h)	$r_{diss}$ (mgU.min <sup>-1</sup> .cm <sup>-2</sup> )
116,8	11,7		6,5	14,2
110,4	11,7	7,5	5,3	16,5

\* massa de urânio

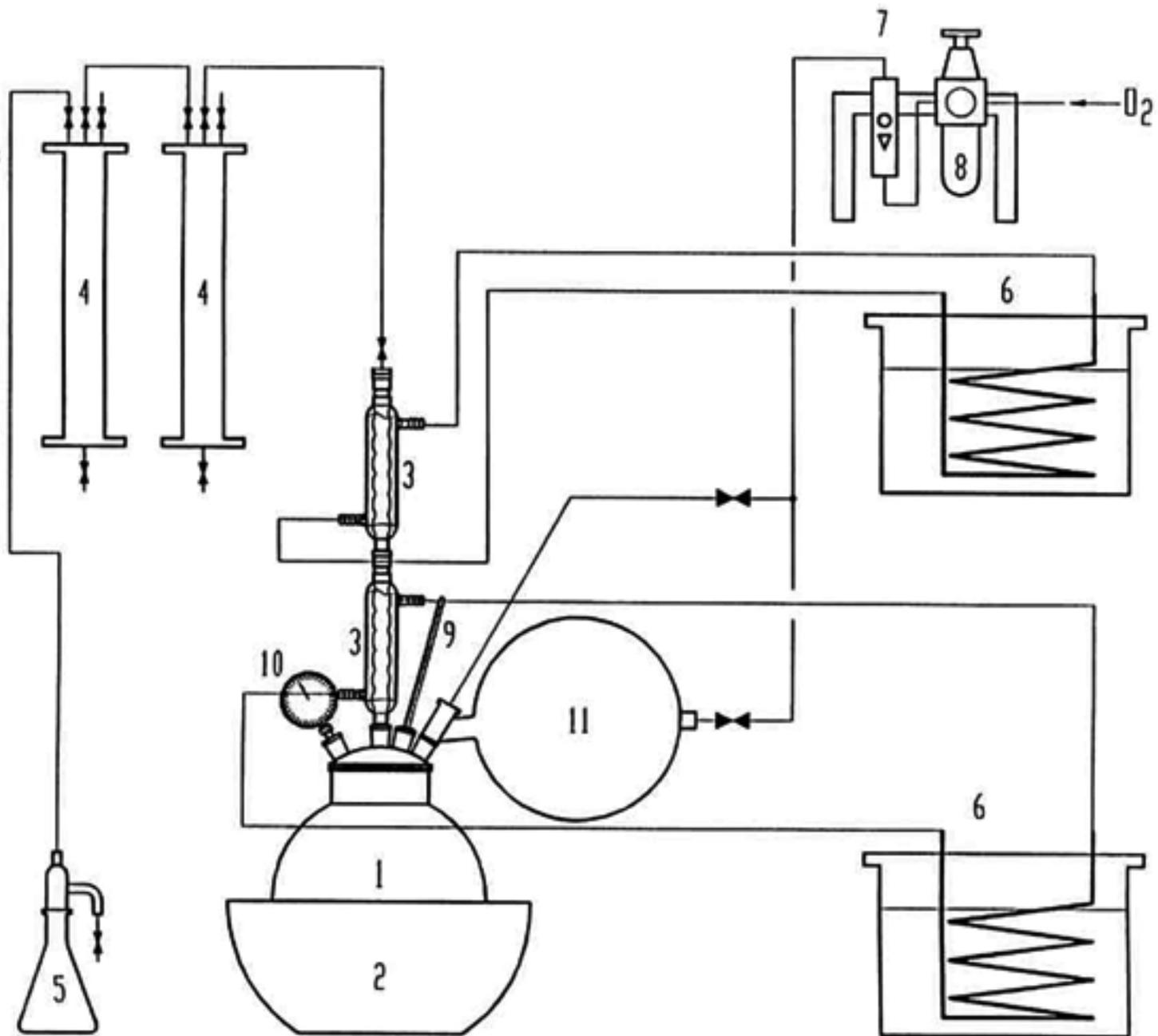
\*\* inicial

**Influência da Concentração de Ácido Nítrico na Taxa de Dissolução do Urânio Metálico.** Variou-se a concentração de ácido de 6,5 a 11,7M, mantendo-se constante a vazão de oxigênio em 7,5NL/h, a área de condensação em 1500cm<sup>2</sup> e a relação molar HNO<sub>3</sub>/U de 6,7.

Na Tabela 2, os resultados indicam que houve maior taxa de dissolução com HNO<sub>3</sub> 8M. Com ácido nítrico 6,5M, interrompeu-se o experimento, antes da dissolução total, devido ao tempo elevado da reação. Desta forma, nos experimentos seguintes usou-se o ácido nítrico 8,0M.

TABELA 2. Influência da Concentração de HNO<sub>3</sub> na Taxa de Dissolução de Urânio Metálico

$[HNO_3]_i$ (M)	$m_U$ (g)	$t_{diss}$ (h)	$r_{diss}$ (mg.min <sup>-1</sup> .cm <sup>-2</sup> )
11,7	110,4	5,3	16,5
10,1	114,4	5,7	15,9
08,0	114,4	4,8	19,0
06,5	114,2	>8,0	<11,1



- 1-Balão de Dissolução
- 2-Manta Aquecedora
- 3-Condensador de Dupla Serpentina
- 4-Coluna de Absorção com Anéis de Raschig
- 5-Frasco Lavador
- 6-Banho Termostatizado
- 7-Rotâmetro
- 8-Válvula Reguladora de Pressão
- 9-Termômetro
- 10-Manômetro
- 11-Vaso de Expansão

Figura 1. Arranjo Experimental

**Influência da Relação Molar HNO<sub>3</sub>/U na Taxa de Dissolução do Urânio Metálico.** Nestes experimentos variou-se a relação molar HNO<sub>3</sub>/U de 4,0 a 6,7, mantendo-se constante a concentração de HNO<sub>3</sub> em 8,0M, a vazão de oxigênio em 7,5NL/h e a área de condensação em 1500cm<sup>2</sup>.

Os resultados mostrados na Tabela 3 indicam que, com a relação molar HNO<sub>3</sub>/U de 6,7, a taxa de dissolução foi maior. Nos experimentos com a relação de 4,0 e 5,0 ocorreu cristalização nas soluções de urânio à temperatura ambiente. Isto se deve à não eficiência do sistema de condensação usado (1500cm<sup>2</sup>). Desta forma, nos experimentos seguintes, aumentou-se a área de condensação para 3000cm<sup>2</sup>.

TABELA 3. Influência da Relação Molar HNO<sub>3</sub>/U na Taxa de Dissolução do Urânio Metálico

HNO <sub>3</sub> /U (mol/mol)	m <sub>U</sub> (g)	t <sub>diss</sub> (h)	r <sub>diss</sub> (mg.min <sup>-1</sup> .cm <sup>-2</sup> )	C <sub>Ur</sub> * (g/L)	[H <sup>+</sup> ] <sub>f</sub> (M)
4,0	114,8	6,2	14,7	477,4	2,3
5,0	113,4	5,3	16,8	390,0	2,4
6,0	114,3	5,1	17,8	314,4	4,0
6,7	114,4	4,8	19,0	278,6	4,5

\* concentração de urânio final

**Influência da Vazão do Oxigênio na Taxa de Dissolução do Urânio Metálico.** Aumentou-se a área de condensação para 3000cm<sup>2</sup> e variou-se a vazão de O<sub>2</sub> de 5 a 25NL/h. Mantiveram-se constantes a concentração de HNO<sub>3</sub> em 8,0M e a relação molar HNO<sub>3</sub>/U em 6,7.

Com o aumento da área de condensação observou-se uma maior recuperação dos vapores nitrosos, com

em 7,5NL/h, alterando-se este valor em função da pressão do sistema.

**Influência do Controle da Pressão na Taxa de Dissolução do Urânio Metálico.** Prosseguiram-se os experimentos mantendo-se constante a pressão do sistema entre 0 e 0,11Kgf/cm<sup>2</sup> por meio do controle da vazão de oxigênio. Utilizou-se HNO<sub>3</sub> 8,0M, área de condensação de 3000cm<sup>2</sup> e relação molar HNO<sub>3</sub>/U de 4,8.

Nestas condições, de acordo com os dados da Tabela 4, obteve-se uma taxa de dissolução elevada e perdas de HNO<sub>3</sub> em torno de 3%.

TABELA 4. Influência do Controle da Pressão na Taxa de Dissolução do Urânio Metálico

m <sub>U</sub> (g)	t <sub>diss</sub> (h)	r <sub>diss</sub> (mg.min <sup>-1</sup> .cm <sup>-2</sup> )	perda HNO <sub>3</sub> (%)	C <sub>Ur</sub> (g/L)	[HNO <sub>3</sub> ] <sub>f</sub> (M)
106,5	2,4	35,5	2,7	378,1	4,2
99,8	2,1	36,9	1,9	375,8	3,9
104,6	2,2	37,0	2,2	391,1	4,3

**Otimização do Sistema de Dissolução.** Para otimização do sistema de dissolução, aumentou-se o volume útil ocupado pelos gases de 3500cm<sup>3</sup> para 7000cm<sup>3</sup>, pela introdução de um vaso de expansão com entrada de O<sub>2</sub>. Mantendo-se constante as condições estabelecidas no item IV.2.5, variou-se a concentração de ácido nítrico de 6,9 a 11,7M.

Pelos dados obtidos na Tabela 5 verifica-se que, aumentando-se o tempo de contato dos vapores nitrosos

TABELA 5 - Influência do Aumento do Volume Útil ocupado pelos Gases

m <sub>U</sub> (g)	[HNO <sub>3</sub> ] <sub>i</sub> (M)	t <sub>diss</sub> (h)	r <sub>diss</sub> (mg.min <sup>-1</sup> .cm <sup>-2</sup> )	perda HNO <sub>3</sub> (%)	C <sub>Ur</sub> (g/L)	[H <sup>+</sup> ] <sub>f</sub> (M)
110,6	6,9	3,0	28,6	2,7	328,8	3,6
103,8	8,1	2,3	36,2	1,4	387,6	4,2
113,0	9,9	2,2	40,2	1,4	456,5	4,9
107,3	11,3	1,6	52,4	1,8	593,1	5,8

o aumento da taxa de dissolução de 22 para 47. Entretanto, apesar da taxa de dissolução ser mais elevada com a relação molar HNO<sub>3</sub>/U de 6,7, optou-se, por aspectos econômicos, em prosseguir os experimentos com a relação molar HNO<sub>3</sub>/U de 4,8. Observou-se, também, que para uma mesma vazão de O<sub>2</sub> ocorrem dois fenômenos distintos: o refluxo das soluções das colunas de retenção de NO<sub>x</sub> e a perda de gases para o meio ambiente.

Desta forma, para se ter o controle do sistema, prosseguiram-se os experimentos utilizando-se a relação molar HNO<sub>3</sub>/U de 4,8 e fixando-se a vazão inicial de O<sub>2</sub>

com o O<sub>2</sub>, obtem-se a condição de dissolução "fumeless" para o intervalo de concentração estudado.

## DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Na dissolução do revestimento de alumínio utilizou-se uma solução de NaOH 3,0M e NaNO<sub>3</sub> 3,7M com excesso de 50%(v/v) em relação ao estequiométrico. Nestas condições, tem-se a dissolução total do Al com perda de U inferior a 0,1%.

De acordo com a literatura, a taxa de dissolução do urânio metálico aumenta com o aumento das concentrações de ácido nítrico e nitrato de urânio. Entretanto, os dados da Tabela 2 mostram que a taxa de dissolução foi maior com HNO<sub>3</sub> 8M, pois a reação é menos energética, acarretando uma perda menor de vapores nitrosos. Já nas condições otimizadas, a taxa de dissolução aumentou com o aumento da concentração do HNO<sub>3</sub> (Tabela 5), conforme prevê a literatura.

O estudo da influência da relação molar HNO<sub>3</sub>/U na taxa de dissolução, realizada com área de condensação de 1500cm<sup>2</sup> (Tabela 3), mostrou que, quanto maior a relação, maior a taxa de dissolução. Neste experimento ocorreu cristalização do nitrato de urânio com as relações molares HNO<sub>3</sub>/U de 4,0 e 5,0. Para os experimentos com área de condensação de 3000cm<sup>2</sup> (Tabela 4), não houve cristalização com a relação de 4,8.

O estudo da influência da vazão de oxigênio na taxa de dissolução do urânio metálico mostrou que, para uma mesma vazão de oxigênio, ocorreram dois fenômenos distintos nas colunas de absorção de NO<sub>x</sub>: refluxo e borbulhamento. Desse modo, controlou-se a pressão do sistema pela variação da vazão de oxigênio.

A introdução de um vaso de expansão permitiu duplicar o volume útil ocupado pelos gases, com conseqüente diminuição da pressão, resultando num melhor reaproveitamento total dos vapores nitrosos (Tabela 5).

Apesar dos resultados mostrarem que com o aumento da concentração do HNO<sub>3</sub> há um aumento na taxa de dissolução, sugere-se a utilização de HNO<sub>3</sub> 8,0M por ser uma condição menos energética.

Os resultados deste trabalho também podem ser utilizados como base para estudos de dissolução de combustíveis nucleares de urânio metálico.

## REFERÊNCIAS

- [1] FOSTER, D. L.; SAVOLAINEN, J. E.; WYMER, R. G., *Nuclear Reactor Fuel Dissolution*. In: *Peaceful Uses of Atomic Energy: Proceedings of the International Conference held in New York*, v. 9, p. 546-550, Aug 1956, *Reactor Technology and Chemical Processing*.
- [2] BLANCO, R. E. and WATSON, C. D., *Head-End Processes for Solid Fuels*. In: STOLLER, S. M. & RICHARDS, R. B., eds *Reactor Handbook*, v. 2 : *Fuel Reprocessing*.: 2<sup>a</sup> ed. New York, Interscience, 1961.
- [3] ARAÚJO, B. F. et al. *Implantação de um Pprocesso para Produção de <sup>99</sup>Mo no IPEN-CNEN/SP*, 3<sup>o</sup> Congresso Geral de Energia Nuclear, Rio de Janeiro, julho 1990.

## ABSTRACT

The study of the dissolution of natural metallic uranium fuel samples with aluminum cladding is presented, in order to obtain optimized conditions for the

system. The aluminum cladding was dissolved in an alkaline solution of NaOH/NaNO<sub>3</sub> and the metallic uranium with HNO<sub>3</sub>. A fumeless dissolution with total recovery of nitrous gases was achieved.

The main purpose of this project was the recovery of uranium from "scraps" resulting from the manufacture of the metallic uranium fuel or other non specified fuels.