

PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE TRICARBONATO DE AMÔNIO E URANÍLO

LAURO ROBERTO DOS SANTOS

HUMBERTO GRACHER RIELLA

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES IPEN-CNEN/SP

RESUMO

Nesse trabalho descreve-se o procedimento para obtenção do Tricarbonato de Amônio e Uranílo (TCAU) a partir de hexafluoreto de urânio (UF_6) em uma solução de hidrogenocarbonato de amônio. Esse processo pode ser dividido em três etapas: evaporação do UF_6 , precipitação do TCAU, filtração da suspensão e lavagem de torta de TCAU. Procurou-se ainda, neste trabalho, correlacionar os parâmetros de precipitação do TCAU com suas características físicas e com as do UO_2 .

INTRODUÇÃO

No Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares instalou-se uma unidade piloto para a produção de TCAU com o objetivo de se estudar o processo e definir seus parâmetros.

A conversão do UF_6 em pó de UO_2 é uma etapa intermediária do ciclo do combustível para reatores refrigerados a água leve. O tricarbonato de amônio e uranílo é um produto intermediário de um dos processos de conversão do UF_6 a pó de UO_2 . O processo para a produção de TCAU foi desenvolvido na década de 60 e vários trabalhos tem sido publicados desde então (1) (2) (3). Em comparação com outros processos de conversão, o processo via TCAU apresenta algumas vantagens (5).

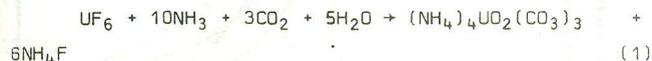
A unidade piloto construída no IPEN começou a operar em 1983/84 e tem capacidade para processar 20Kg de UF_6 produzindo cerca de 29Kg de TCAU.

DESCRIÇÃO DO PROCESSO

O processo de precipitação do Tricarbonato de Amônio e Uranílo a partir do UF_6 pode ser dividido em três etapas principais:

Evaporação do UF_6 . O cilindro de UF_6 é introduzido numa autoclave e aquecido com vapor saturado a uma pressão de 3Kgf/cm². A temperatura de 100°C o UF_6 está no estado líquido e sua pressão de vapor é de 3,2Kgf/cm². O UF_6 é então transferido na forma gasosa, por uma linha aquecida a 100°C, para o precipitador. O controle de vazão é feita por meio de uma balança eletrônica que indica a vazão em Kg/h.

Precipitação do TCAU. O TCAU é formado pela interação do UF_6 com NH_3 , CO_2 e H_2O segundo a reação:



No início de cada batelada deve-se bombear uma determinada quantidade de água para o precipitador de maneira que, após a introdução do UF_6 , a suspensão tenha um teor de urânio de 200g/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.

Durante toda a precipitação a suspensão é recirculada por uma bomba que faz fluir por bico ejetor onde é

feita a absorção dos gases CO_2 , NH_3 e UF_6 (fig. 1). O UF_6 e o CO_2 são adicionados ao precipitador pelo mesmo bico ejetor já a NH_3 é adicionada por um outro bico e deve ser diluída com ar. A dosagem de CO_2 e NH_3 deve ser feita de maneira que sempre haja um excesso suficiente de NH_4HCO_3 para a formação imediata do TCAU a partir do UF_6 hidrolizado.

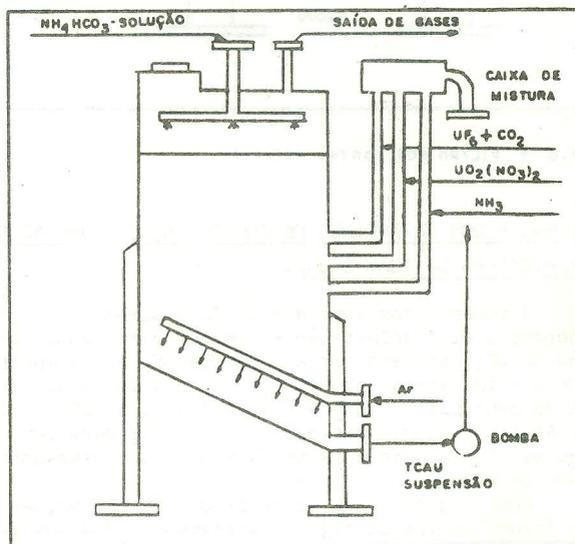


FIG. 1 PRECIPITADOR DE TCAU

O precipitador é provido de resistências elétricas e de uma camisa para controle da temperatura da reação. Possui também um sistema de injeção de ar localizado no fundo do precipitador, para se evitar uma maior sedimentação do TCAU. O pH e temperatura mais indicadas para a obtenção do TCAU são 8,3 e 50°C respectivamente.

Terminada a precipitação a suspensão é resfriada a 20°C por meio da passagem de água gelada na camisa do precipitador.

Existe também a possibilidade de produzir o TCAU a partir de uma solução de nitrato de urânio em vez de UF_6 . Neste caso a adição da NH_3 , CO_2 e $UO_2(NO_3)_2$ seria feita por três linhas distintas.

Filtração e Lavagem do TCAU. A filtração do TCAU é feita em um filtro horizontal rotativo a vácuo (fig. 2)

Terminada a filtração tem início a lavagem do TCAU com uma solução de NH_4HCO_3 (1M) para se reduzir o teor de fluoreto. Após a lavagem a concentração do fluoreto é em geral por volta de 300ppm.

Finalmente é feita a lavagem do TCAU com etanol anidro para se reduzir a umidade de torta de TCAU. Baixa umidade no pó de TCAU é interessante para facilitar seu transporte pneumático e melhorar a performance do forno de redução.

O filtrado contém normalmente um teor de urânio de 200mg/L o qual é recuperado por precipitação com H_2O_2 na forma de $\text{UO}_4\cdot 2\text{NH}_3\cdot \text{HF}$ (6) (7).

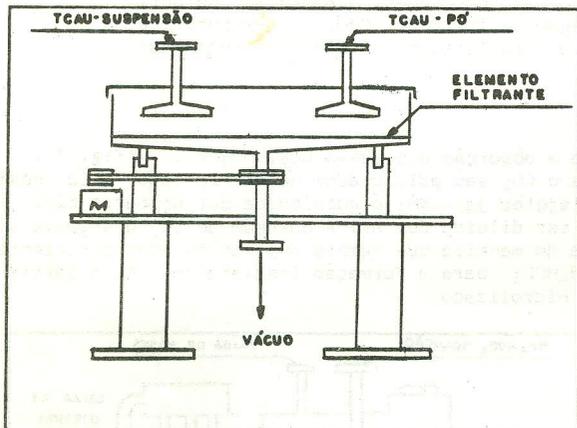


FIG. 2 FILTRO HORIZONTAL ROTATIVO

INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE PRECIPITAÇÃO SOBRE AS CARACTERÍSTICAS DO TCAU E UO_2 .

O tamanho dos cristais do TCAU aumenta com a temperatura de precipitação e diminui com o aumento da vazão de UF_6 . Variando-se a vazão de UF_6 e a temperatura de precipitação entre 45 e 60°C, o tamanho dos cristais do precipitado pode variar entre 10 e 200 μ (8) (9). As propriedades físicas do pó de UO_2 dependem das do pó de TCAU e tais características são conservadas quando da redução do TCAU a UO_2 (8) (9).

Com o objetivo de se verificar as afirmações acima foram realizadas alguns experimentos que envolvem quatro diferentes condições de precipitação (Tabela 1).

Tabela 1. Condições de Precipitação

Lote	Vazão de UF_6 (Kg/h)	Temperatura	pH
A	12	60	8,5
B	9	61	8,3
C	9	56	8,5
D	12	52	8,5

Na fig. 3 é indicada a distribuição granulométrica dos diferentes pós de TCAU obtidos nos experimentos.

Para se conhecer a forma dos cristais de TCAU fez uma microscopia eletrônica de varredura a qual é ilustrada na fig.4.

Reduziu-se o pó de TCAU a UO_2 a uma temperatura de 550°C e utilizando uma mistura de hidrogênio com vapor d'água superaquecido. Fez-se a análise das distribuição granulométrica dos pós de UO_2 a qual, é sumarizada na fig. 5 e a análise da área de superfície específica que é indicada na Tabela 2.

Finalmente após a pelletização dos pós de UO_2 e sinterização das pastilhas, fez se a correlação entre a densidade "verde" e densidade sinterizada. Essa correlação é indicada na fig. 6.

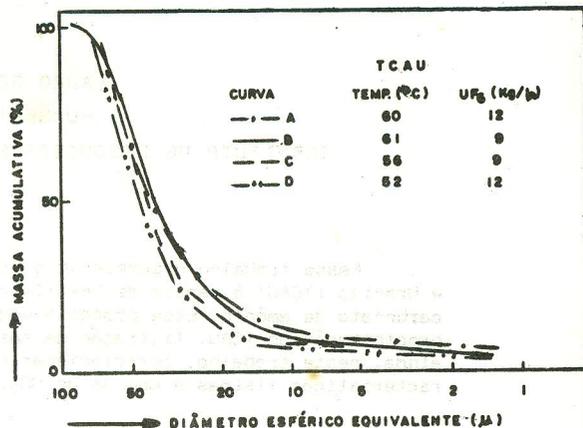


FIG. 3 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO TCAU

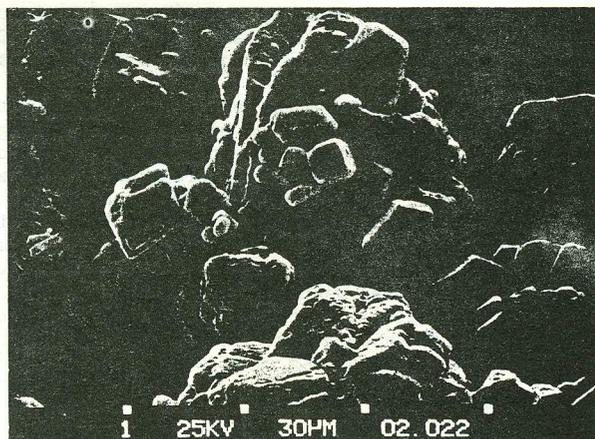


Figura 4 Microscopia Eletrônica de Varredura do do TCAU (1000X)

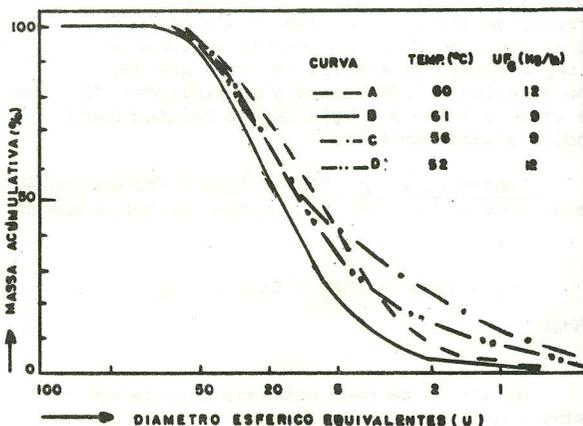


FIG. 5 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO UO_2

Tabela 2. Área de Superfície Específica do UO_2

Lote	S (m^2/g)
A	6,2 ± 0,1
B	5,7 ± 0,1
C	6,0 ± 0,2
D	5,7 ± 0,1

aqueous solutions of ammonium hydrogenocarbonate is described in this work. The precipitation is made in temperature and pH controlled. This process consists of three steps: evaporation of UF_6 , AUC precipitation and filtration of the AUC slurry. An attempt is made of correlate the parameters involved in the precipitation process of AUC with its and UO_2 characteristics.

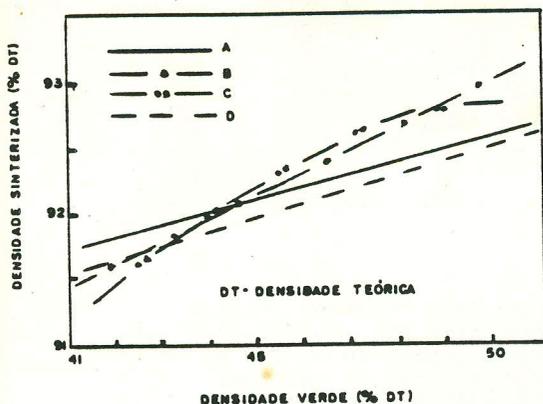


FIG. 6 RELAÇÃO ENTRE AS DENSIDADES VERDES E SINTERIZADA DAS PASTILHAS DE UO_2

CONCLUSÕES

Da fig.3 verifica-se que os pós de TCAU apresentam praticamente a mesma distribuição granulométrica, indicando que a variação das condições de precipitação do TCAU pouco, ou nada, influenciaram em sua granulometria.

Quanto a fig. 5 e Tabela 2, também não se encontrou nenhuma evidência mais consistente que viesse indicar de maneira mais definitiva a correlação entre as características do UO_2 e a variação das condições de precipitação do TCAU.

Já a fig. 6 indica uma pequena diferença na sinterabilidade do UO_2 correspondente ao Lote A, muito embora o efeito da variação das condições de precipitação do TCAU sobre a área de superfície específica não seja significativa.

Com isso não se conseguiu verificar como a variação dos parâmetros de precipitação do TCAU afetam suas propriedades e as do UO_2 .

Todavia deve-se buscar a correlação entre as condições de fabricação e o produto para que se tenha o combustível desejado e o que é mais importante, que se tenha reprodutibilidade.

REFERÊNCIAS

- (1) Plöger F., Vietzke H., "Chemie Ing. Techn." 37,7 (1965) 692
- (2) Soudermann T., "Journal Nuclear Material" 106(1982) 45.
- (3) Pirk H., Plöger F., Vietzke H., "German Patent DT 1 920 301", (22 April 1969).
- (4) Becker M., "US Patent 3963828", 1976
- (5) Baram V., "At Energy Rev" 17 (1979) 891
- (6) Bachmann H.G., Dokuzoguz H.Z., Müller H.M., "Journal Inorganic Nuclear Chemistry" 36 (1974) 795-798
- (7) Urano de Carvalho E.F., Santos L.R., Riella H.G., "2º Congresso Geral de Energia Nuclear", Rio de Janeiro - R.J. Brasil, 1988.
- (8) Vollath D., "Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry Supplement", vol 4, pag 67 Springer verlag Berlin Heidelberg, New York, NY, 1984
- (9) Vietzke H., Plöger F., Wegner K., Pirk H., "Method of Preparing Uranium Dioxide Powder", Canadian Patent 933336, Canada, 1973.

SUMMARY

The procedure adopted for obtaining Ammonium Uranyl Carbonate (AUC) from uranium hexafluoride (UF_6) in a