



22 a 27 de abril de 1990

ANAIS - PROCEEDINGS

OBTENÇÃO DE UO_3 , POR DESNITRAÇÃO DO NITRATO DE URANILO, EM LEITO FLUIDIZADO

Wilson Roberto dos Santos
 Paulo Alves Costa
 Departamento de Engenharia Química
 Diretoria de Materiais Nucleares
 Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - CNEN/SP

SUMÁRIO

Descreve-se uma unidade piloto, instalada no IPEN, para produção de UO_3 via leito fluidizado, com capacidade de 20 Kg U/h. Essa unidade piloto é composta, basicamente, por uma unidade de concentração do nitrato de urânio nuclearmente puro (conc. \approx 100 gU/L), uma unidade de desnitração do nitrato de urânio concentrado, uma unidade de absorção do NO_2 gerado na reação de desnitração e uma unidade de re dissolução do UO_3 fora de especificação. O processo é contínuo e essas unidades têm capacidades compatíveis com a capacidade de produção do UO_3 (20 Kg U/h). Apresentam-se as dificuldades operacionais das partidas iniciais e discutem-se os resultados de análises físicas e químicas do UO_3 obtido. Faz-se uma comparação sucinta do produto obtido em leito fluidizado e por via úmida.

OBTENTION OF UO_3 BY MEANS OF DENITRATION OF URANYL NITRATE IN A FLUIDIZED-BED

ABSTRACT

A fluidized-bed pilot unit for the production of UO_3 installed at IPEN-CNEN/SP is described. Its capacity is of 20 kg U/h in a continuous process. The main components of this pilot unit are : a system for the concentration of nuclearly pure uranyl nitrate (\approx 100 g U/L), a system for the denitration of the concentrated uranyl nitrate, an absorption system for NO_2 produced during the denitration reaction and, finally, a system for the dissolution of UO_3 that does not meet the specifications. The operational troubles found during the initial runs are presented. The results of the physical and chemical analysis of the UO_3 produced are discussed and a comparison is made for the UO_3 obtained by both fluidized-bed and wet processes.

1. INTRODUÇÃO

Desenvolver um projeto e montar uma Unidade Piloto para produção de UO_3 via leito fluidizado, é um objetivo que se vinha perseguindo há anos no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) órgão vinculado a Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN). Efetivamente esse projeto ganhou impulso a partir de 1983, tendo como referência básica os trabalhos de S. Simecek e W.T. Track (5) e A. Rodrigo Otero e V. González Garcia (3). No refino de concentrados para a produção de sais de urânio ou urânio metálico, são geralmente empregados digestão com ácido nítrico e extração com solventes, para produzir uma solução de nitrato de urânio altamente purificado. O urânio contido nesta solução é então precipitado pela ação de amônia, na forma de diuranato. Esse precipitado é calcinado em um forno a aproximadamente $350^\circ C$, transformando-se em trióxido de urânio, que é reduzido por ação de hidrogênio a dióxido de urânio. Submete-se o dióxido a uma reação com ácido fluorídrico, produzindo o tetrafluoreto de urânio, que atacado com flúor produz, finalmente, o hexafluoreto de urânio. O processo de produção de trióxido de urânio por leito fluidizado, simplifica esse procedimento na medida em que suprime a etapa de precipitação, pois passa do nitrato de urânio, direto para o trióxido de urânio. Além do mais, esse processo torna-se atraente do ponto de vista econômico, pois além de não consumir a amônia como reagente, ainda recupera o ácido nítrico proveniente da calcinação do nitrato à trióxido de urânio. Para a produção de UF_4 de alta qualidade via leito fluidizado observa-se que o UO_3 obtido por precipitação do DUA não é adequado, por apresentar má fluidizabilidade. Quando se deseja produzir UF_4 por processo de leito fluidizado, tem-se que obter o UO_3 pelo mesmo processo devido a esse produto apresentar excelentes características de fluidizabilidade (1, 2, 5). Apesar do UO_3 obtido via leito fluidizado apresentar baixa reatividade, com torna-se esse problema adicionando sulfato (4,5,6). Além disso várias outras razões, tais como, excelentes características de transferência de calor, unidade compacta com equipamentos simples possuindo um mínimo de partes móveis e a alta mobilidade dos sólidos, permitindo grande facilidade de transporte dos produtos, são motivos suficientes para viabilizar tal processo.

2. UNIDADE PILOTO PARA PRODUÇÃO DE UO_3

A Unidade Piloto para produção de UO_3 via leito fluidizado é composta por quatro unidades:

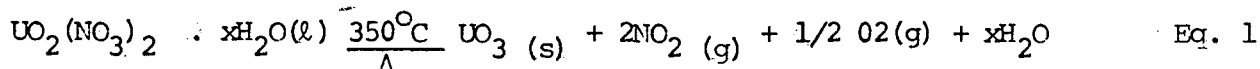
2.1. Unidade de Concentração

Esta unidade recebe o nitrato de urânio com concentração de $100g U/l$ proveniente da usina de purificação e o concentra até $1.180g U/l$. Nessa concentração, o nitrato de urânio está com seis moléculas de água de cristalização $-UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ é sólido a temperatura ambiente e está em condições de ser transformado, por desnitração, em UO_3 . O equipamento básico usado na operação de concentração é um trocador de calor (concentrador) aquecido com vapor saturado a uma pressão manométrica de $3 Kg/cm^2$, um reservatório de flash mantido sob vácuo de $300mmHg$ onde ocorre a evaporação, um ciclone que separa possíveis gotículas arrastadas pelo vapor, um trocador resfriador que condensa a água evaporada e um reservatório de armazenamento de condensados. Compõe também a unidade de concentração, um reservatório com capacidade para armazenar $5.000 l$ do nitrato de urânio diluído, proveniente da usina de purificação.

2.2. Unidade de Desnitração

Essa unidade se encarrega de transformar o nitrato de urânio concentrado em trióxido de urânio, utilizando para isso um reator de leito fluidizado à temper-

ratura de 350°C. A operação inicial para a produção de UO_3 via leito fluidizado consiste em alimentar o desnitrador com uma carga inicial de partículas de UO_3 , com volume suficiente para que, quando expandido pelo leito fluidizado, alcance a altura do bocal de saída de produto. Essas partículas de UO_3 servirão como núcleo da reação de desnitração. A operação seguinte consiste em alimentar os bicos de atomização com ar comprimido. Esses bicos funcionam com uma mistura ar/líquido e são os encarregados da atomização do nitrato de urânio concentrado alimentado no desnitrador. Posteriormente, o desnitrador é também alimentado com ar comprimido para a fluidização da carga inicial de partículas de UO_3 . Esse ar comprimido entra pela seção inferior do reator de leito fluidizado, é pré-aquecido pelo feixe de resistências elétricas e passa através da placa de distribuição para a seção intermediária do reator, onde ocorre a fluidização. Com as sementes de UO_3 em estado de fluidização, ligam-se as resistências elétricas localizadas na seção inferior do desnitrador e controla-se a temperatura até que o leito fluidizado atinja 350°C. Nestas condições, o reator de desnitração é alimentado com o $UO_2(NO_3)_2$ líquido, proveniente dos reservatórios de armazenamento. O $UO_2(NO_3)_2$ está armazenado nestes reservatórios a uma temperatura de 80°C, para evitar problemas de cristalização devido a sua alta concentração. O $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ é sólido a temperatura ambiente e seu ponto de fusão é de 60°C. Destes reservatórios, mantidos sob pressão com ar comprimido, o nitrato de urânio é alimentado no reator através dos bicos de atomização. Na linha que alimenta o desnitrador a vazão é controlada manualmente, por meio de um rotâmetro. Fixa-se uma vazão de alimentação e controla-se automaticamente a temperatura do leito fluidizado por meio de um painel de comando, que recebe sinal de quatro termopares instalados dois abaixo e dois acima dos bicos de atomização. O nitrato de urânio atomizado no reator de desnitração, deposita-se sobre as partículas de UO_3 que servem como núcleo de reação calcinando-se a custa do calor sensível que elas possuem (Eq. 1). Dessa forma as partículas cresceriam continuamente se não existisse o desgaste provocado pelos choques entre si e com as paredes do reator. Resulta desse mecanismo e em função das condições de operação do processo, que o tamanho das partículas pode aumentar ou diminuir até atingir um valor de equilíbrio (3). A reação de desnitração que ocorre no reator é a seguinte:

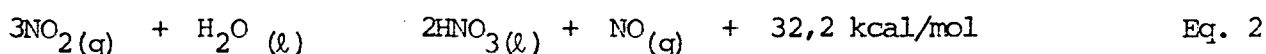


Com o sistema em equilíbrio os gases da reação (NO_2 , O_2 , H_2O e ar) e os finos de UO_3 vão para a seção superior do desnitrador, onde as partículas serão retidas nos filtros e os gases saem pelo topo do reator e são dirigidos para a unidade de absorção de NO_2 , que será descrita em seguida. O UO_3 produzido sai pelo bocal de descarga localizado na seção intermediária do desnitrador e entra na câmara de elutriação onde será feita uma separação do produto quanto ao tamanho das partículas. Esse equipamento também opera pelo processo de leito fluidizado, sendo alimentado pela sua base com ar comprimido, que fluidizará as partículas de UO_3 vindas do reator. Os finos separados nesta câmara sairão juntamente com o ar comprimido de elutriação, por um bocal localizado no seu topo e entrarão em um reservatório provido de duas baterias de filtros. Os finos são retidos por estas baterias, de onde o ar de pulsação limpando os filtros remete os mesmos para um tambor de armazenamento. O ar de elutriação sai por um bocal localizado no topo do reservatório de finos e entra na unidade de absorção de NO_2 . O UO_3 produto, fluidizado na câmara de elutriação, sai pelo bocal localizado no seu costado e entra em um reservatório que serve como sêlo do processo permitindo que daí o UO_3 possa fluir continuamente até as peneiras vibratórias de classificação. Finalmente, este equipamento separa o produto em UO_3 na granulometria desejada (-0,297 + 0,210mm), finos (-0,210mm) e grossos (+ 0,297mm). Apresenta-se na figura 1 um fluxograma simplificado do proces

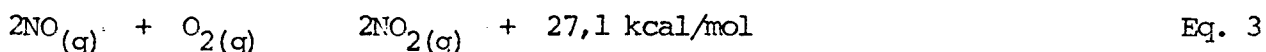
so de desnitração. No controle do processo de fluidização são utilizados rotâmetros e manômetros para indicar, respectivamente, as vazões e pressões, do ar de fluidização, atomização e elutriação. Além disso, manômetros são também utilizados para indicar perdas de carga do leito, fator importante para se conhecer as condições de fluidização e as pressões absolutas em diversos pontos do sistema. Indicadores de temperatura locais são utilizados para permitir informações a respeito do processo.

2.3. Unidade de Absorção de NO₂

Essa unidade recebe os gases (NO₂, O₂, H₂O e ar) provenientes da unidade de desnitração que, primeiramente, passam por um trocador de calor onde são resfriados a 35°C e o gás H₂O é condensado, daí saindo todos para, posteriormente, entrarem numa coluna de absorção que contém anéis cerâmicos e uma carga inicial de 450 l de água que é recirculada continuamente. Nesse equipamento os gases NO₂ e O₂ são absorvidos formando ácido nítrico com uma concentração máxima de 26% em peso, a cada período de dezesseis horas. A reação de absorção do NO₂ em água, para a formação do HNO₃ é a seguinte:



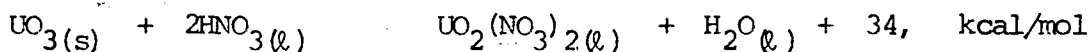
O gás NO proveniente desta reação será oxidado, na própria coluna de absorção, formando o NO₂ conforme a seguinte reação:



O NO₂ formado nesta reação (Eq. 3) é absorvido conforme a Eq. 2. Essas reações são exotérmicas e o calor de absorção despreendido é retirado pela circulação do HNO₃ por um trocador de calor de onde sai a uma temperatura de 35°C. O ar não é absorvido e após lavado na coluna é lançado na atmosfera.

2.4. Unidade de Redissolução

Essa unidade tem a finalidade de dissolver o UO₃ fora de especificação, transformando-o em UO₂(NO₃)₂ diluído e fazendo com que este retorne para o reservatório de armazenamento da unidade de concentração. Dessa maneira os finos e os grãos produzidos no processo de desnitração são reciclados na unidade de redissolução que utiliza para isso o ácido nítrico produzido na unidade de absorção de NO₂. A reação de redissolução do UO₃ com ácido nítrico é a seguinte:



A unidade é composta por um reservatório de aço inoxidável 304 com capacidade de 1000 l onde se processa a reação de dissolução do UO₃. Uma bomba circula o produto até que não exista mais sólidos na solução de UO₂(NO₃)₂ formada. Apresenta-se na figura 2 um diagrama de bloco completo da planta piloto de produção de UO₃ por leito fluidizado. Todos os equipamentos e tubulações por onde passam líquidos e sólidos de processo são de aço inoxidável 304 ou 316. Para dar suporte a todas essas unidades existe um sistema de utilidades composto por compressores para suprir de ar comprimido a unidade de desnitração, caldeira geradora de vapor que municia a unidade de concentração, torre de resfriamento de água utilizada nos trocadores de calor (resfriadores), bombas centrífugas e reservatório pulmão de ar comprimido. Existe ainda um sistema de exaustão de gases com pontos estrategicamente localizados em lugares onde pode haver escape de gás ou pó de UO₃.

3. PARTE EXPERIMENTAL

Os testes de processo da planta piloto de produção de UO_3 via leito fluidizado iniciaram-se por partes. A unidade de concentração foi a primeira a ser operada e após alguns acertos de parâmetros e modificações irrelevantes no sistema, mostrou-se apta para produzir $UO_2(NO_3)_2$ concentrado, na capacidade de 20Kg U/h. Em seguida, deu-se início aos testes de processo da unidade de desnitração. As primeiras seis partidas processadas nessa unidade foram marcadas por operações instáveis, de curta duração, nas quais fatores como entupimentos de bicos de atomização, aglomeração do produto e a queima de resistências foram problemas constantes, ficando evidente a necessidade de algumas alterações na unidade. A principal alteração foi efetuada nas ligações elétricas das resistências de aquecimento do reator, diminuindo-se a potência total que é de 72 kw para um terço, ou seja 24 kw. Essa alteração elétrica que compromete a potência e, consequentemente, a capacidade de produção, foi necessária para contornar o problema das queimas das resistências que não são as do tipo mais adequado para serem usadas nesse sistema de aquecimento. Atualmente, as resistências de aquecimento do reator estão sendo substituídas por outras, especialmente especificadas para serem compatíveis com o sistema em questão. A partir da sétima partida o processo tem sido dominado, permitindo acerto de parâmetros de operação que são fundamentais para a produção de UO_3 com as especificações desejadas. Apresentam-se na tabela 1, dados de operação para as partidas LF-07 a IF-10. Em todas essas partidas fizeram-se vários tipos de análises para acompanhar a qualidade do produto, conforme vai se desenvolvendo o domínio do processo de produção de UO_3 por leito fluidizado. Apresentam-se nas tabelas 2 e 3 resultados analíticos do UO_3 produzido por leito fluidizado, comparando-os com os obtidos do UO_3 produzido por via úmida. A unidade de absorção de NO_2 apresentou no início de sua operação problemas na vazão de recirculação de HNO_3 , que foram prontamente resolvidos. Atualmente se tem dispensado uma maior atenção a essa unidade visto que, nas primeiras partidas que se produziu UO_3 , a absorção de NO_2 tem sido algo deficiente. O absorvedor de NO_2 foi dimensionado para recuperar o ácido nítrico com uma concentração de 13% em peso após um tempo de oito horas de absorção, com a unidade de desnitração produzindo UO_3 numa taxa de produção de 24 Kg/h. Apresenta-se na tabela 4 as concentrações de ácido nítrico obtidas, considerando-se o tempo de absorção e a taxa de produção de UO_3 .

4. CONCLUSÃO

Devido a limitação na capacidade de produção de UO_3 , imposta pela necessidade de se reduzir a potência elétrica das resistências de aquecimento do desnitrador a taxa de produção máxima foi de 13,2 kg UO_3 /h, obtida na partida LF-10 (Tab. 1). Isso se deve a um acerto melhor nos parâmetros de operação da unidade piloto, nas atuais condições de funcionamento. A tabela 2 mostra os resultados de vários tipos de análises das partidas LF-7 a LF-10. A concentração de urânio e nitrato indica que o produto é UO_3 , fato que é corroborado pela identificação por difração de raios-X. Existe uma mistura de fases no material produzido por leito fluidizado, fator que não compromete o produto. A densidade bem maior para o UO_3 produzido por leito fluidizado e sua excelente escoabilidade, pode ser também um fator favorável à sua utilização para redução à UO_2 , por processo de leito móvel. A baixíssima área superficial detectada indica a necessidade de se programar partidas com adição de sulfato. Analisando-se os resultados mostrados na tabela 3, conclui-se que o UO_3 produzido por leito fluidizado é nuclearmente puro, com teores de impurezas bastante semelhantes aos do UO_3 produzido por via úmida. Os resultados de determinações granulométrica, indicaram que cerca de 60% das partículas de UO_3 da partida LF-08 têm tamanhos

entre $-0,297 + 0,125\text{mm}$ e cerca de 53% da partida LF-07 estão nessa mesma faixa granulométrica. A tabela 4 traz os resultados da recuperação do NO_2 para a obtenção de ácido nítrico. Nota-se que a absorção do NO_2 ainda é deficiente, pois a cada oito horas de operação da unidade piloto com taxa de produção de UO_3 de 12 Kg/h, a concentração de HNO_3 teria que ser de 6,5%. A concentração de urânio detectada é relativamente alta principalmente na partida LF-10, o que indica que a porosidade dos filtros é grande em relação aos finos produzidos no sistema, ou que se rompeu algum filtro. Como se pretende utilizar o HNO_3 na unidade de purificação do DUA esse teor de urânio não tem maiores consequências. A transferência de calor durante a reação de desnitração é excelente, pois numa altura de leito de 1200mm a diferença de temperatura entre o ponto mais baixo e o mais alto foi de $\pm 3^\circ\text{C}$, para uma temperatura média de 320°C . Esse fato demonstra que o aquecimento do reator por um sistema elétrico é perfeitamente viável. Essa unidade piloto de produção de UO_3 por leito fluidizado mostrou também ter uma grande vantagem no que diz respeito a segurança pessoal dos operadores, uma vez que todas as operações acontecem em sistema fechado, evitando assim o manuseio do pó.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos técnicos Elias de Oliveira Gonçalves e Manoel Dervaldo Ferreira Brandão que participaram do desenvolvimento deste trabalho desde a fase de montagem da unidade piloto até os testes de processo.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - FANE, A.G., CHARLTON, B.G. & ALFREDSON, P.G. The Thermal Denitration of Uranyl Nitrate in a Fluidized Reactor. Australian, Australian Atomic Energy Commission, jul. 1974. (AAEC/E284).
- 2 - HARRINGTON, C.D. & RUEHLE, A.E. Uranium Production Technology. New Jersey - D. Van Nostrand Company Inc. Princeton, 1959.
- 3 - OTERO, A.R. & GARCIA, V.G. Obtención de UO_3 , UO_2 y UF_4 . Energ. Nucl., 77; 333-359, 1972.
- 4 - ROBINSON, S.N. & TERRIL, J.W. Fluid Bed Denitration. Missouri, Mallinckrodt Chemical Works, nov. 1960. (MCW-1459).
- 5 - SIMECEK, S & TRASK, W.T. The Integrated Fluid Bed System. Missouri, Mallinckrodt Chemical Works, jun. 1963. (MCW-1478).
- 6 - TERRIL, J.W. & ROBINSON, S.N. Fluid Bed Denitration. Missouri, Mallinckrodt Chemical Work, Feb. 1961. (MCW-1463).

TABELA 1. Parâmetros de operação das partidas LF-07 a LF-10

CONDIÇÕES OPERACIONAIS	PARTIDAS			
	LF-07	LF-08	LF-09	LF-10
Tempo de operação (h)	10	13:30	30	33
Nº bicos atomização utilizados	01	01	02	02
Conc. do N.U. alimentado (g/l)	651	702	892	847
Vazão média alimentação N.U. (kg/h)	34	33	34	35
Pressão alimentação do N.U. (kg/cm ²)	1-1,8	1,6	1,7	1,5
Vazão ar de fluidização (Nm ³ /h)	53	50	51	53
Vazão ar de elutriação (Nm ³ /h)	20	20	20	20
Vazão ar de atomização (Nm ³ /h)	4,9	4,3	4,8	4,4
Pressão ar de atomização (kg/cm ²)	2,6	2,7	2,7	2,5
Temperatura média do reator (°C)	315	320	328	333
Taxa de produção (kg UO ₃ /h)	10	11,4	12,7	13,2
Quantidade UO ₃ produzida (kg)	100	153	381	436

TABELA 2. Resultados de análises do UO₃ produzido por leito fluidizado. Comparação com o produzido por via úmida

ANÁLISES	PARTIDAS				VU	
	LF-07	LF-08	LF-09	LF-10	11.462	11.483
Conc. urânio (%)	80,4	77,7	80,5	80,2	81,3	79,4
Conc. nitrato (%)	0,40	0,66	0,52	0,64	0,38	-
Dens. sôlta (g/cm ³)	4,2	4,5	4,2	-	0,8	0,8
Escoabilidade (g/seg)	71,4	71,4	50	-	*	*
Identif. por Raios-X	**	**	**	**	βUO ₃	βUO ₃
Área superf. (m ² /g)	<0,1	<0,1	<0,1	-	22,8	12,1

- Não se dispunha dos resultados quando da publicação

* Não esco

** Mistura de fases : UO₃.H₂O + γUO₃

LF: UO₃ via leito fluidizado

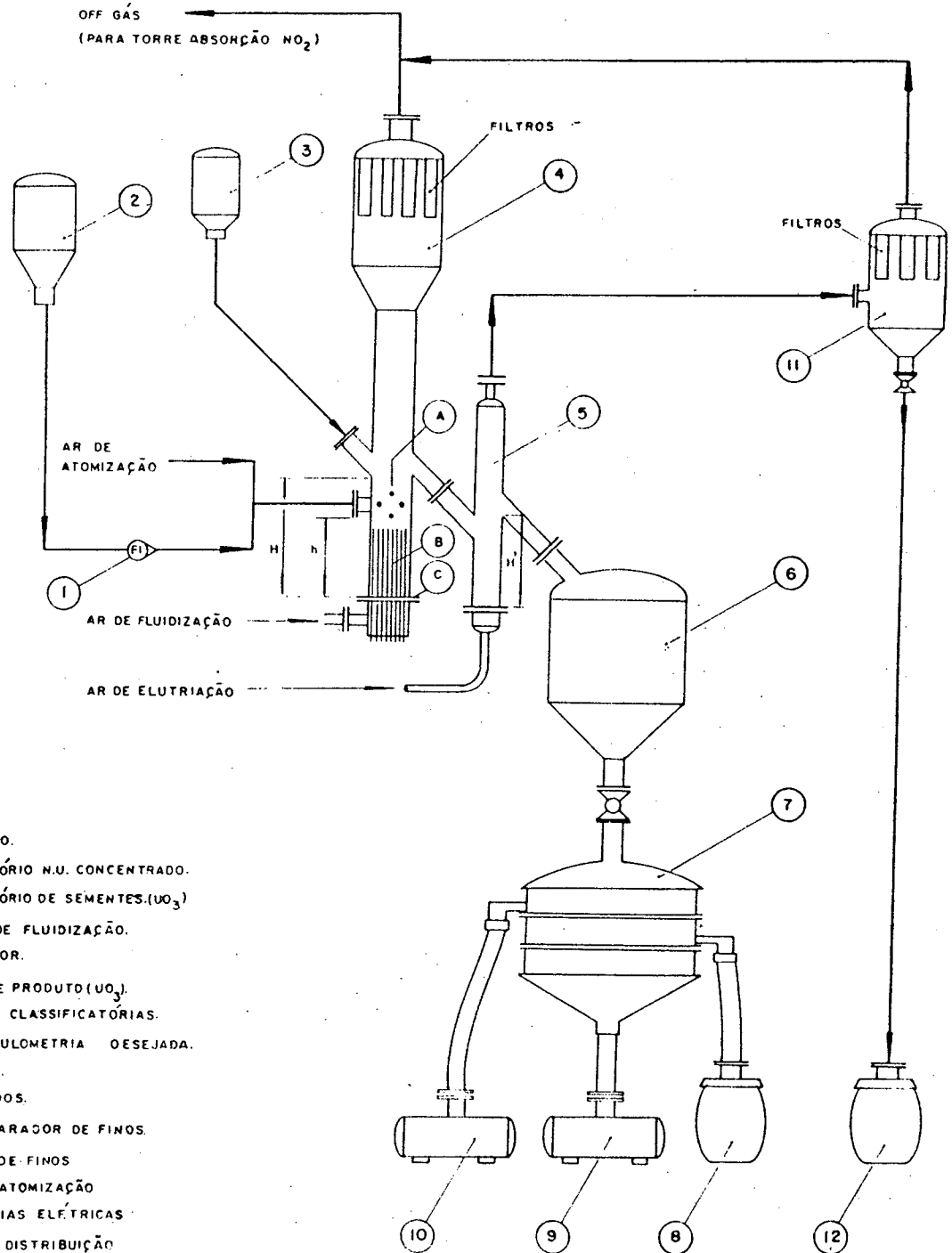
VU: UO₃ via úmida

TABELA 3 - Teores de impurezas metálicas, para UO_3 , produzido por leito fluidizado e por via úmida.

ELEMENTO	IMPUREZAS (ppm)					
	LF-07	LF-08	LF-09	LF-10	VU-11462	VU-11483
Co	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
B	< 0,1	< 0,1	0,2	< 0,1	< 0,1	< 0,1
P	< 55	< 55	< 55	< 55	< 55	< 55
Fe	66	66	36	14	< 14	124
Cr	8	8	5	< 5	< 5	30
Ni	6	6	4	4	< 4	24
Mo	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	2
Zn	50	10	< 10	< 10	< 10	50
Si	34	34	85	85	16	34
Al	14	14	14	< 14	< 14	24
Mn	4	< 2	2	< 2	< 2	4
Mg	30	30	40	40	10	40
Pb	20	40	50	50	< 1	40
Sn	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	2
Bi	2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
V	< 3	< 2	< 3	< 3	< 3	< 3
Cu	2	3,5	5	5	2	15
Ba	1	< 1	< 1	< 1	< 1	2
Co	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10

TABELA 4 - Resultados da absorção do NO_2 para a formação de HNO_3

PARTIDAS	Taxa Prod. UO_3 (kg/h)	Tempo Absorção (h)	Conc. de HNO_3 (%)	Conc. de U (g/L)
LF-07	10,0	10:00	6,1	-
LF-08	11,4	13:30	5,8	-
LF-09	12,7	7:00	5,2	0,037
LF-10	13,2	7:00	4,9	0,690



- 1- ROTÂMÉTRO.
 2- RESERVATÓRIO N.U. CONCENTRADO.
 3- RESERVATÓRIO DE SEMENTES. (UO_3)
 4- REATOR DE FLUIDIZAÇÃO.
 5- ELUTRIADOR.
 6- TANQUE DE PRODUTO (UO_3).
 7- PENEIRAS CLASSIFICATÓRIAS.
 7- UO_3 GRANULOMETRIA DESEJADA.
 9- UO_3 FINOS.
 10- UO_3 GRAUDOS.
 11- VASO SEPARADOR DE FINOS.
 12- COLTÓR DE FINOS
 A- BICOS DE ATOMIZAÇÃO
 B- RESISTÊNCIAS ELÉTRICAS
 C- PLACA DE DISTRIBUIÇÃO
 H- ALTURA DO LEITO FLUIDIZADO
 h- ALTURA DO LEITO FIXO (vol. ≤ 50 L)
 H' ALTURA DO LEITO FLUIDIZADO (vol. ≈ 15 L)

FIG.1- Unidade de desnitração

Fluxograma do processo de produção de UO_3 por leito fluidizado.

