

**REDUÇÃO DO DIURANATO DE AMÔNIO COM
NH₃ ANIDRO**

HELENO S. CORRÊA e EDUARDO C. COSTA

PUBLICAÇÃO IEA N.º 207
Abril — 1970

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal 11049 (Pinheiros)
CIDADE UNIVERSITÁRIA "ARMANDO DE SALLES OLIVEIRA"
SAO PAULO — BRASIL

CNEN - DPCT
RECEBIDO EM

6/11/1970
Lidia B. B. B.

REDUÇÃO DO DIURANATO DE AMÔNIO COM NH₃ ANIDRO

Helena S. Corrêa e Eduardo C. Costa

Divisão de Engenharia Química
Instituto de Energia Atômica
São Paulo - Brasil

Publicação IEA Nº 207

Abril - 1970

Comissão Nacional de Energia Nuclear

Presidente: Prof.Dr. Hervásio Guimarães de Carvalho

Universidade de São Paulo

Reitor: Prof.Dr. Miguel Reale

Instituto de Energia Atômica

Diretor: Prof.Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni

Conselho Técnico-Científico de IEA

Prof.Dr. José Moura Gonçalves	}	pela USP
Prof.Dr. José Augusto Martins		
Prof.Dr. Rui Ribeiro Franco	}	pela CNEN
Prof.Dr. Theodoreto H.I. de Arruda Souto		

Divisões Didático-Científicas

Divisão de Física Nuclear -
Chefe: Prof.Dr. José Goldenberg

Divisão de Radioquímica -
Chefe: Prof.Dr. Fausto Walter de Lima

Divisão de Radiobiologia -
Chefe: Prof.Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni

Divisão de Metalurgia Nuclear -
Chefe: Prof.Dr. Tharcísio D.S. Santos

Divisão de Engenharia Química -
Chefe: Lic. Alcídio Abrão

Divisão de Engenharia Nuclear -
Chefe: Eng^o Pedro Bento de Camargo

Divisão de Operação e Manutenção de Reatores -
Chefe: Eng^o Azor Camargo Penteado Filho

Divisão de Física de Reatores -
Chefe: Prof.Dr. Paulo Saraiva de Toledo

Divisão de Ensino e Formação -
Chefe: Prof.Dr. Rui Ribeiro Franco

REDUÇÃO DO DIURANATO DE AMÔNIO COM NH₃ ANIDRO

Helena S. Corrêa e Eduardo C. Costa

RESUMO

A obtenção de óxidos de urânio por redução direta do diuranato de amônio com NH₃ anidro foi investigada. O estudo objetivou o estabelecimento de correlações tempo-temperatura para a preparação de óxidos fluoretáveis e de características cerâmicas. As reduções descontinuas foram efetuadas em botes de grafite, sob um fluxo constante do gás redutor, em um sistema termostaticamente controlado. Tempo e temperatura foram as variáveis estudadas, mantendo-se constantes as características do diuranato, a geometria externa de difusão, e aproximadamente constantes a densidade e profundidade do leito. Em virtude da alta piroforicidade à temperatura ambiente dos óxidos resultantes, as condições experimentais foram superestimadas. A redução com o gás amoníaco apresenta diversas vantagens sobre a redução clássica com o gás hidrogênio, entre elas pode-se citar a diminuição acentuada dos riscos operacionais, menor custo operacional e energia de reação mais favorável.

1. INTRODUÇÃO

O dióxido de urânio de pureza nuclear demarca, na linha de processamento de urânio, o fim das etapas de purificação e o início do processamento visando a sua transformação em elementos combustíveis. Em geral, consideram-se dois tipos de óxidos, ou sejam, os de características fluoretáveis e os de características cerâmicas. Os óxidos fluoretáveis obedecem a especificações mais rígidas de redução, devendo a razão O/U ser inferior a 2.02 enquanto que os óxidos cerâmicos variam entre 2.06 e 2.15.

O dióxido de urânio é obtido comercialmente por redução de óxidos superiores, via seca, com um gás redutor. Nos processos industriais atualmente em uso faz-se, em geral, a redução do UO₃ proveniente ou da desnitração do UO₂(NO₃)₂ · 6 H₂O ou da decomposição de uranatos de amônio em presença de ar, sendo o gás redutor o H₂, o NH₃ anidro ou o NH₃ anidro craqueado, podendo também ser utilizado o monóxido de carbono. A redução direta de uranatos de amônio não é ainda utilizada industrialmente, entretanto já foi proposta anteriormente^(1,2) e tem sido praticada na Divisão de Metalurgia Nuclear do I.E.A.. Neste caso utiliza-se principalmente o

hidrogênio como gás redutor, entretanto a redução com gás amoníaco, investigada neste trabalho, apresenta vantagens sobre o hidrogênio, entre as quais pode-se mencionar:

- 1) Diminuição acentuada dos riscos operacionais;
- 2) Diminuição acentuada dos custos operacionais;
- 3) Energia livre de reação mais favorável nas temperaturas de trabalho⁽³⁾.
- 4) Possibilidade de aproveitamento do excesso de gás redutor, por absorção em água e re-utilização desta na precipitação do DUA;
- 5) Permite a detecção imediata de pequenos vazamentos sem riscos operacionais, em virtude do seu odor característico;
- 6) No caso da redução em leitos de redução - fluoretação em cascata, o NH_3 neutraliza o HF que penetra no leito de redução, e ao mesmo tempo apresenta uma energia livre de reação mais favorável do que a do H_2 na redução do fluoreto de uranila formado no leito de redução⁽³⁾.

O presente estudo trata do estabelecimento de condições operacionais na redução de um determinado uranato de amônio, visando a determinação de correlações tempo-temperatura que permitam a obtenção de óxidos com uma razão O/U desejada. Certamente as condições preconizadas neste trabalho não são necessariamente válidas para todos uranatos, mas a sistemática de investigação e técnica experimental são adequadas ao estudo de redução de qualquer uranato. É portanto principalmente o objetivo do estudo, a investigação de uma técnica experimental, ao invés do estabelecimento de condições definitivas de redução e produção de óxidos.

2. TRABALHO EXPERIMENTAL

Equipamento

O equipamento experimental (Fig. 1) consistiu principalmente de 1) um sistema de alimentação de gases, de 2) um reator tubular do tipo descontínuo e de 3) um sistema de absorção de gases. O corpo do reator (fig. 2) consistia de um tubo de latão de 1 1/2" de diâmetro interno inteiramente niquelado interna e externamente, possuindo uma camisa de resfriamento na extremidade de alimentação com a finalidade de proteger a junta de vedação de Teflon. Os gases residuais que saiam do reator eram conduzidos através de linhas eletricamente aquecidas para evitar condensação de vapores, sendo então absorvidos em um recipiente contendo uma solução de ácido nítrico. Os gases não absorvidos eram arrastados por sucção pela trompa-d'água(4). Os botes de grafite, com uma secção retangular de 10 cm², eram carregados com as amostras de DUA e introduzidos no reator pela extremidade de alimentação .. (Fig. 2). Uma linha adicional de ácido fluorídrico gasoso, mostrada na Fig. 1, permitia a fluoretação dos óxidos obtidos na redução.

Materiais

O diuranato de amônio nuclearmente puro utilizado nas reduções foi obtido por precipitação com NH₄OH a 80°C de uma solução de nitrato de uranila, contendo 40 g/l de urânio. A análise granulométrica desse diuranato e densidades são dadas no Apêndice C.

Gás amoníaco anidro de elevada pureza, fornecido pela Usina Colombina, foi utilizado como agente redutor.

Nitrogênio gasoso (99.6%) foi usado como atmosfera inerte nos períodos de aquecimento e resfriamento da carga.

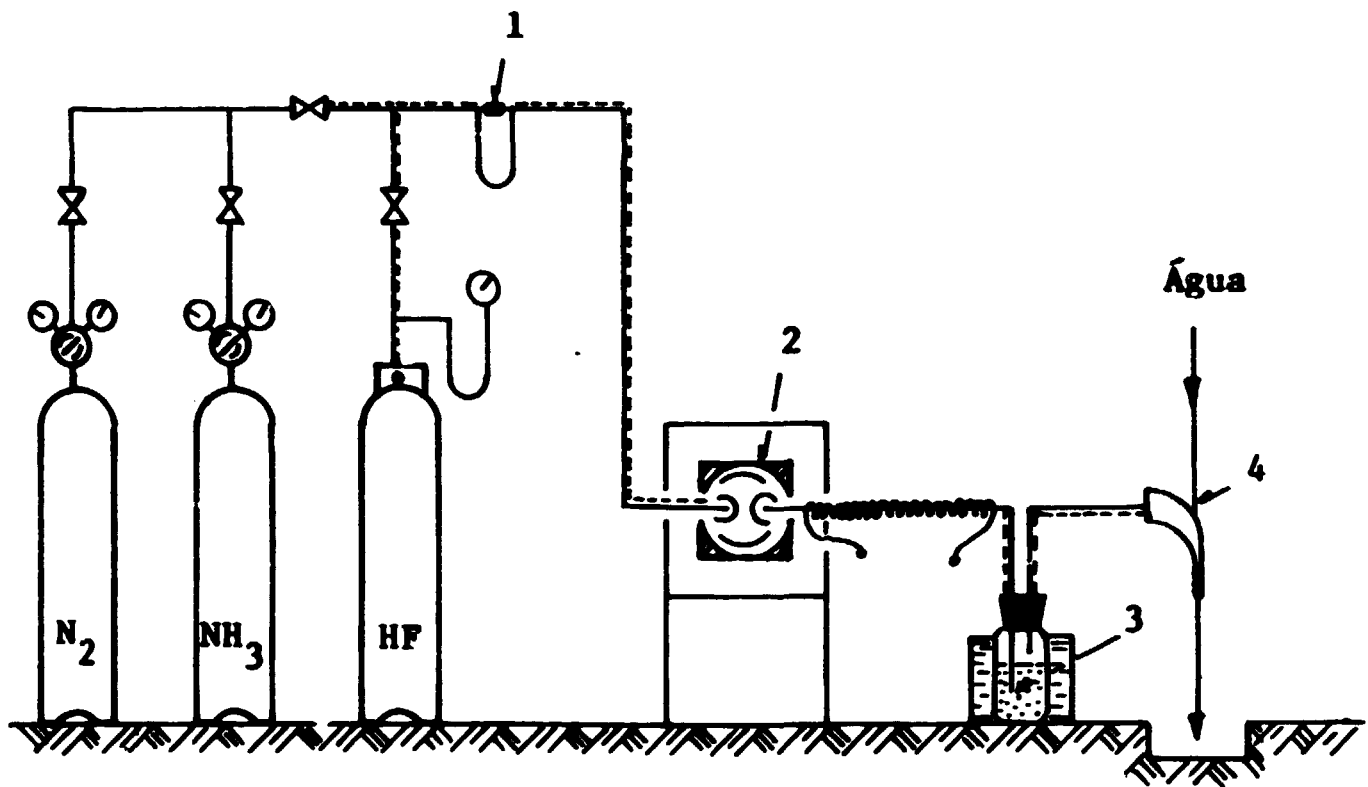
Procedimento

Os botes de grafite, carregados com as amostras de diuranato a uma profundidade de cerca de 1 cm (~6 g DUA sêco), eram aquecidos em atmosfera de N_2 até uma temperatura de $250^\circ C$, sendo então efetuada a troca de gases para o NH_3 por manipulação de válvulas (Fig. 1), mantendo-se um constante fluxo de NH_3 de aproximadamente $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ a $25^\circ C$ e 1 atm em todas as experiências. O aquecimento era então continuado até atingir o nível de temperatura desejado, iniciando-se a contagem do tempo a partir deste instante. Findo o tempo de redução, novamente o N_2 era introduzido e mantido até resfriamento à temperatura ambiente. Os teores de urânio total e urânio tetra e hexavalente das amostras, determinados analiticamente, permitiram o cálculo da razão O/U (Apêndice B) nos óxidos obtidos.

3. DADOS EXPERIMENTAIS E ANÁLISE DOS RESULTADOS

Observações Qualitativas

Na maioria das experiências observou-se que os óxidos ao serem retirados do reator e ao contato com a atmosfera se oxidavam instantaneamente, indicando a alta piroforicidade dos mesmos. Esta oxidação é facilmente notada pela brusca mudança de coloração, do marron ao negro, sendo menos acentuada para os óxidos reduzidos a temperaturas mais elevadas. A ocorrência da piroforicidade é devida à elevada superfície específica do diuranato usado nas experiências, ressaltando em erros na amostragem dos óxidos para as determinações analíticas, de modo que nos óxidos reduzidos à baixas temperaturas as condições de redução foram superestimadas. Em todas as experiências notou-se uma diminuição acentuada no volume da carga bem como a ocorrência de rachaduras distribuídas ao acaso no leito dos óxidos.



1 Medidor de Vazão
2 Reator

3 Solução de HNO_3
4 Sifão

FIG. 1 - ESQUEMA DO EQUIPAMENTO

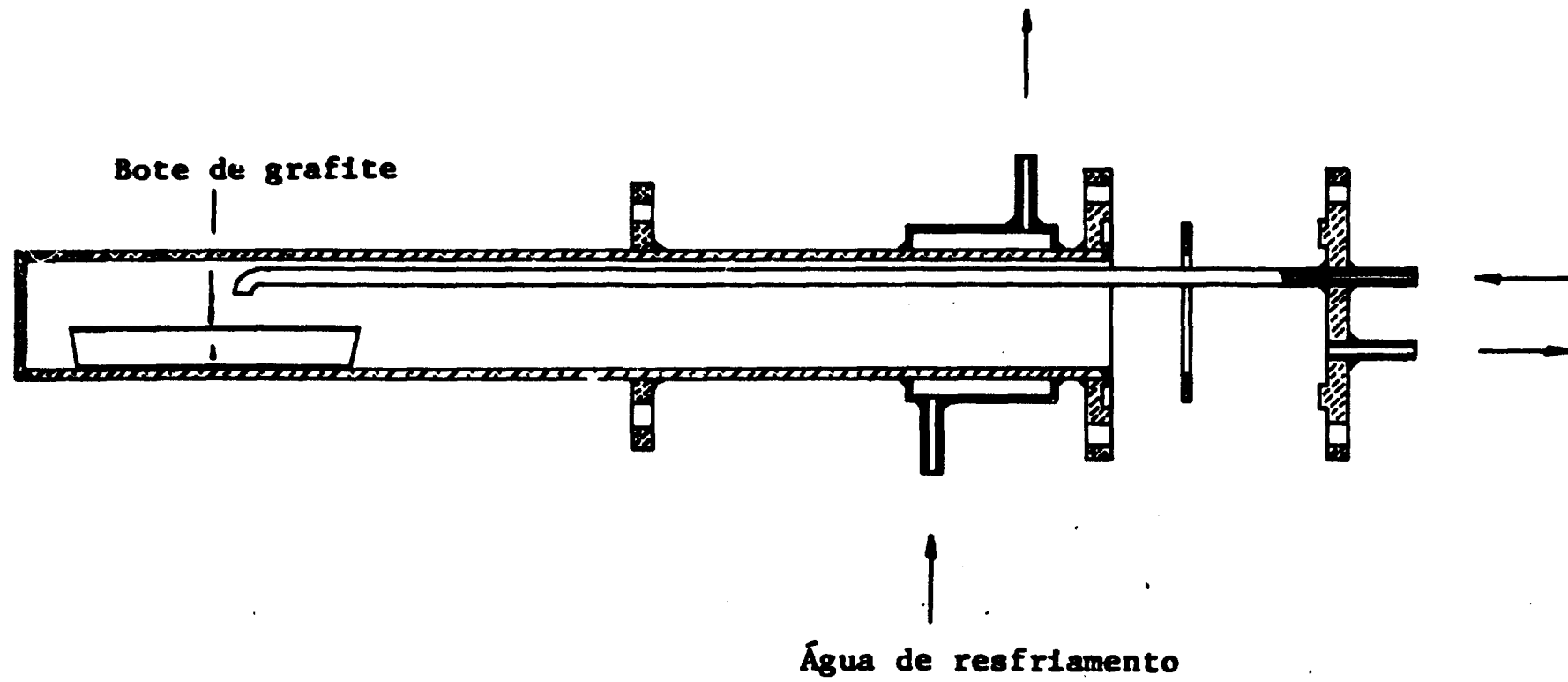


FIG. 2 - DETALHES DO REATOR

Dados Experimentais

Os dados experimentais são dados no Apêndice A e nas Figuras 3 e 4. A Figura 3 mostra a variação do O/U com o tempo de redução para temperaturas de 500°, 600°, 650° e 750°C, enquanto que a Figura 4 indica a variação do O/U com a temperatura de redução para tempos de 3, 5 e 7 horas. A combinação destes dois gráficos permitiu a elaboração da correlação tempo-temperatura a razões O/U constantes, indicada na Figura 5.

Análise dos Resultados

As Figuras 3 e 4 indicam que um aumento de tempo para uma temperatura de redução constante ou um aumento de temperatura para um tempo fixo ocasionam uma diminuição da razão O/U. A Figura 5 permite observações mais amplas sobre a interação tempo-temperatura, podendo-se ver que para tempos de redução superiores a 5 horas, a temperatura se aproxima de um valor constante, para uma determinada razão O/U.

A Figura 5 permite ainda a escolha da associação tempo-temperatura adequada para a obtenção de um dióxido de urânio com um determinado O/U, podendo a escolha ser feita entre tempos elevados e baixas temperaturas, ou temperaturas elevadas e tempos curtos. A escolha desta associação, além de considerações econômicas, é determinada pela utilização posterior do dióxido de urânio, isto é, seja ou para a obtenção do tetrafluoreto de urânio ou para uso cerâmico. No primeiro caso deseja-se um UO_2 de alta reatividade na fluoretação, com uma maior superfície específica, sendo esta característica favorecida por redução a baixas temperaturas e tempos elevados. No caso de óxidos cerâmicos, temperaturas mais elevadas e tempos menores favorecem as características do óxido.

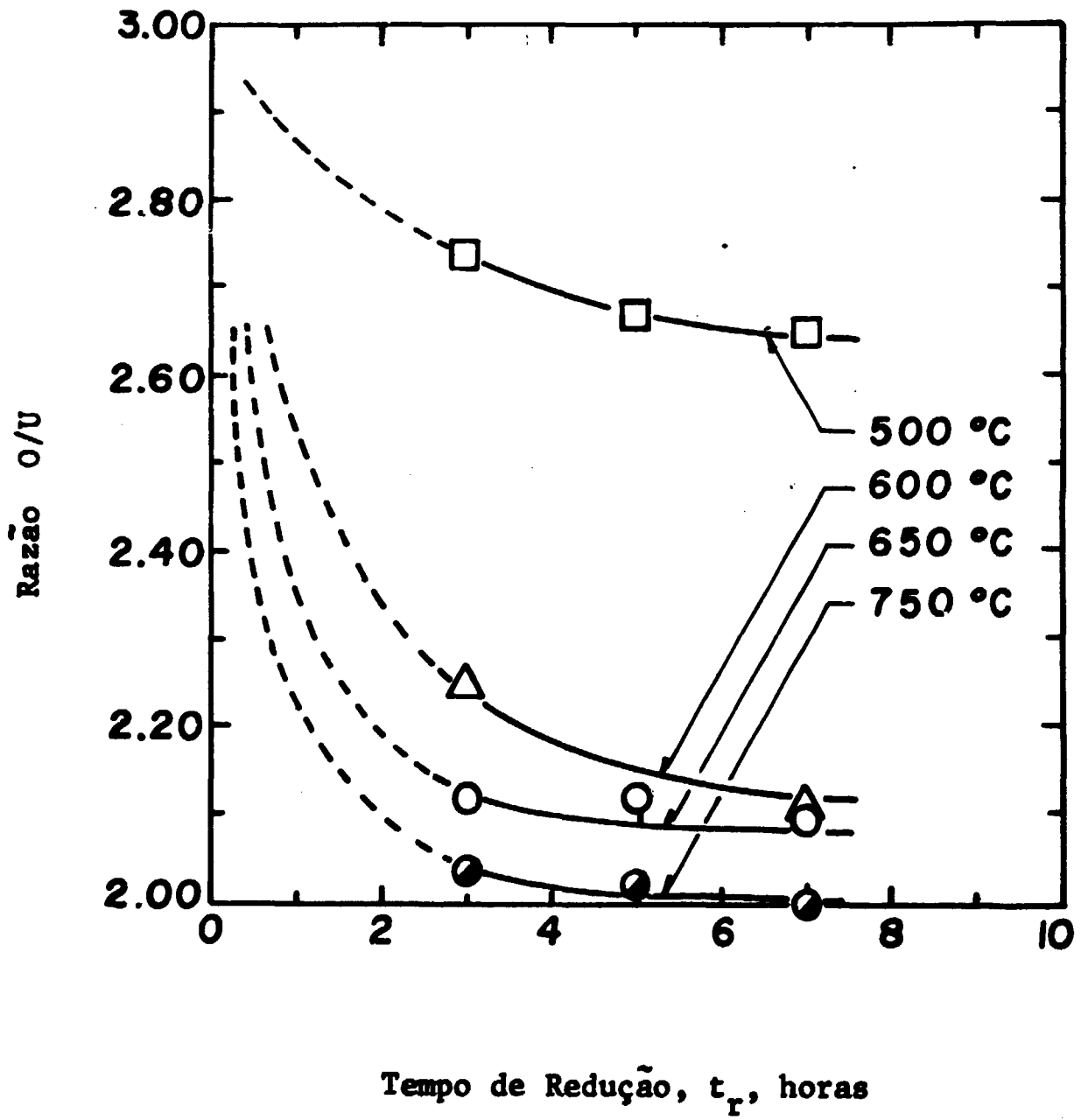


FIG. 3 - RAZÃO O/U EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REDUÇÃO

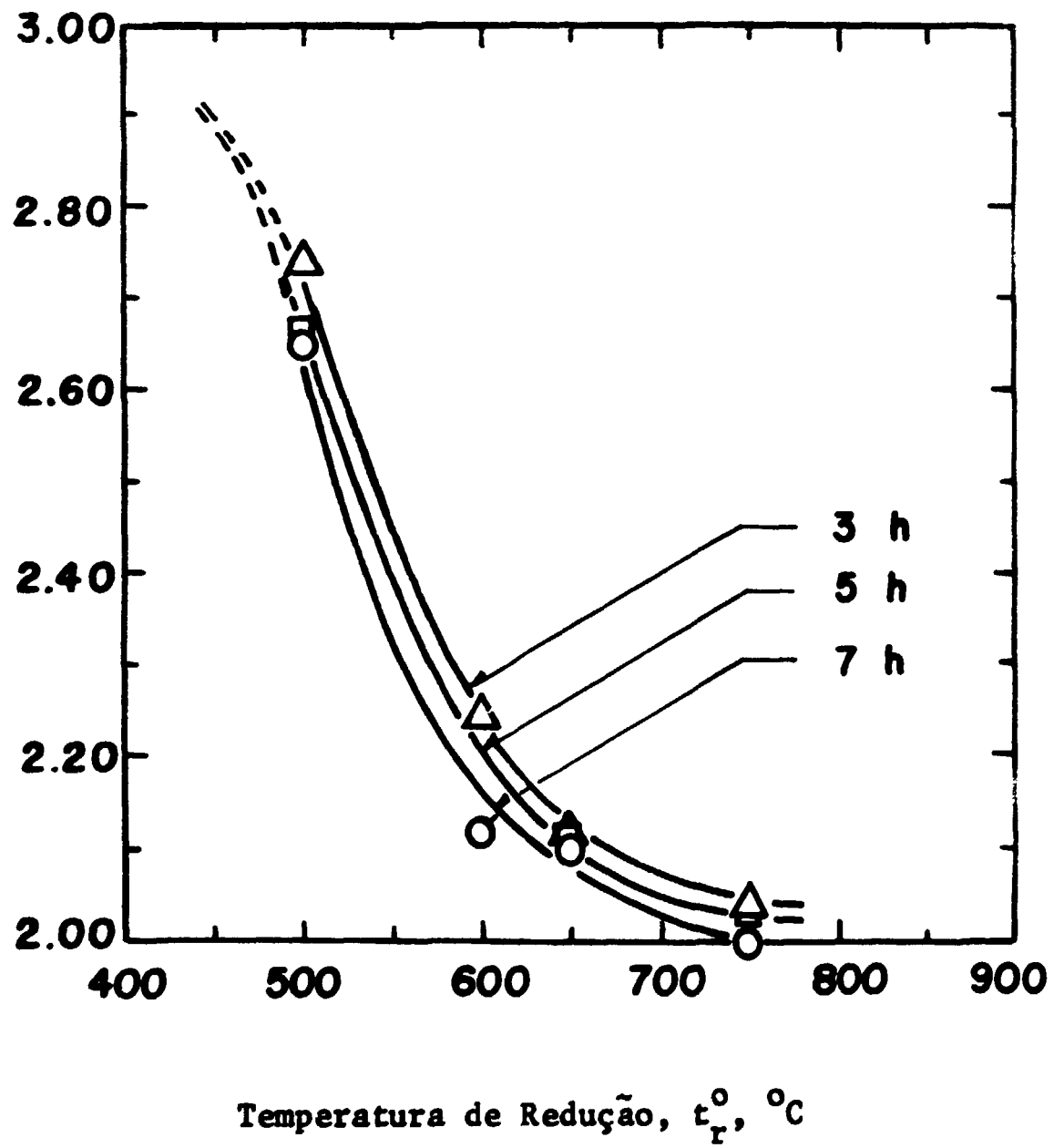


FIG. 4 - RAZÃO O/U EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE REDUÇÃO

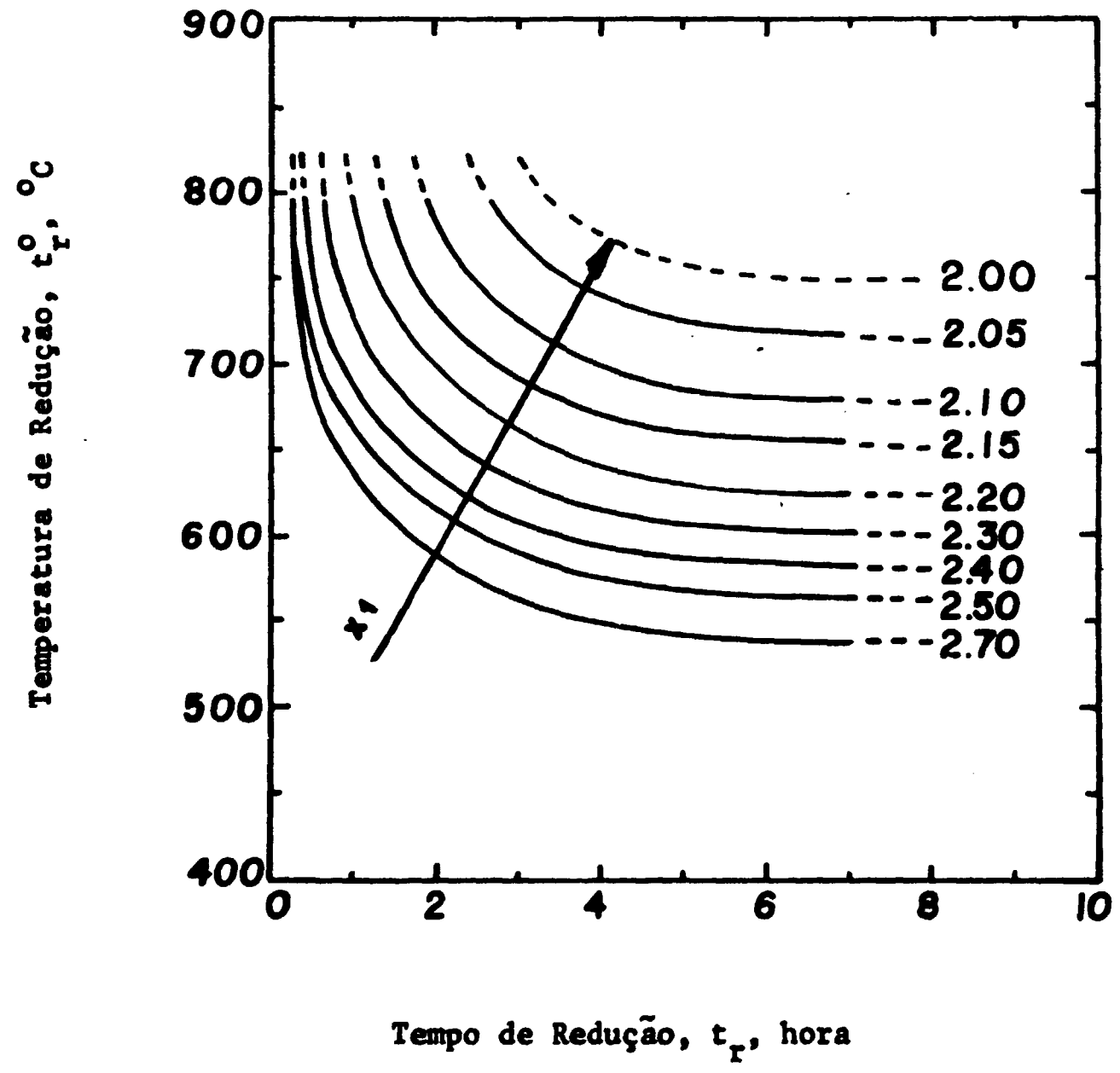


FIG. 5 - CORRELAÇÃO TEMPO - TEMPERATURA À RAZÃO O/U CONSTANTE.

4. CONCLUSÕES

Do exposto anteriormente, conclue-se que o uso do NH_3 anidro como agente redutor do DUA é bastante satisfatório, permitindo a obtenção de dióxidos estequiométricos na faixa de temperatura de 750° a 800°C para tempos de redução de 3 a 8 horas. Aliando-se essa característica ao baixo custo operacional do NH_3 e menores riscos operacionais com relação ao hidrogênio, conclue-se ainda que o uso de amoníaco como agente redutor do DUA deve ser encorajado nas operações industriais.

Da análise dos dados (Figs. 4 e 5) conclue-se que a temperatura é a variável mais importante, havendo pouca influência do tempo acima de 5 horas a uma temperatura fixa. A técnica empregada na interpretação dos dados experimentais, através da correlação tempo-temperatura a razões O/U constantes, permite a escolha de níveis adequados dessas variáveis para obtenção de óxidos com as características desejadas.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Laboratório Analítico da Divisão de Engenharia Química, do Instituto de Energia Atômica, pela execução de todo o trabalho analítico. Agradecimentos são também devidos à Divisão de Metalurgia Nuclear pela análise granulométrica do diuranato de amônio utilizado.

6. NOMENCLATURA

t_r^0	temperatura de redução, $^\circ\text{C}$
t_r	tempo de redução, hora
n_0	número de moles de oxigênio na amostra final
n_U	número de moles de urânio total na amostra final

$n_{U^{IV}}$	número de moles de urânio tetravalente na amostra final
$n_{U^{VI}}$	número de moles de urânio hexavalente na amostra final
m_O	massa de oxigênio na amostra final, g
m_U	massa de urânio total na amostra final, g
$m_{U^{IV}}$	massa de urânio tetravalente na amostra final, g
$m_{U^{VI}}$	massa de urânio hexavalente na amostra final, g
$m_{UO_{2+x}}$	massa da amostra final, g
M_U	pêso atômico do urânio, g/átomo-grama.

ABSTRACT

The preparation of uranium oxides by reduction of an ammonium diuranate with anhydrous NH_3 was investigated. The study was primarily aimed at establishing time-temperature correlations for the preparation of fluoride- and ceramic-grade oxides. Batch reduction were conducted in graphite boats placed inside a tubular reactor under a constant feed rate of the reducing gas in a thermostatically controlled system. Time and temperature were the variables studied, keeping constant the external geometry of diffusion, and approximately constants the density and depth of the bed. The same uranate was employed in all experiments. In view of the high oxidation ability of the resulting oxides at room temperature, most of the reduction conditions were over-estimated. The reduction with anhydrous NH_3 presents inherent advantages over the usual reduction with hydrogen, among which we can mention the marked decrease of operational hazards, lower operating costs and more favorable free energy of reaction.

RÉSUMÉ

On a étudié l'obtention d'oxydes d'uranium par réduction directe du diuranate d'ammonium par NH_3 anhydre. L'objectif de l'étude a été l'établissement de co-relations temps-température pour la préparation d'oxydes fluorétables et d'oxydes ayant des caractéristiques céramiques. Les réductions discontinues ont été effectuées en des bateaux de graphite, par un courant constant du gaz réducteur, dans un système thermostatiquement contrôlé. Temps et température ont été les variables étudiées, en maintenant constantes les caractéristiques du diuranate, la géométrie externe de diffusion et approximativement constantes la densité et la profondeur du lit. Soyant que les oxydes résultants sont hautement pyrophoriques à température ambiante, les conditions expérimentales de réduction ont été surestimées. La réduction par l'ammonium présente divers avantages par rapport à la réduction classique par l'hydrogène entre lesquels on peut citer la diminution des risques opératoires, le moindre coût opératoire et l'énergie libre de réaction plus favorable.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) J.D. Pedregal e R.R. Solano, "Self Reduction of Ammonium

Diuranate to Uranium Dioxide", A/CONF. 15/P/1417 - vol. 4
pp. 85 - 1958.

- (2) D. Jakes e H. Landsperský, "Development of Ceramic Nuclear Fuels in Czechoslovakia", A/CONF. 28/8/530 - 1958.
- (3) N.P. Galkin, U.D. Veryatin, V.I. Karpov, I.B. Braverman e I.V. Fedoseev, "Thermodynamic Characteristics of the Reduction of Uranium Oxides and Uranyl Fluoride by Several Reducing Agents", Atomnaya Energiya, Vol. 12, Nº 6, pp. 531-533, June, 1962.

8. APÊNDICE

A. Dados Experimentais e Calculados.

B. Cálculo das razões O/U.

C. Propriedades físicas do Diuranato de Amônio usado.

APÊNDICE A

DADOS EXPERIMENTAIS E CALCULADOS

t_r^0 (C)	t_r (h)	U ^{VI} (%)	U ^{IV} (%)	O/U
500	3	54.00	29.10	2.74
	5	56.00	26.50	2.67
	7	48.75	25.50	2.65
600	3	21.10	63.50	2.25
	7	10.10	76.50	2.12
650	3	10.20	75.10	2.12
	5	10.97	75.03	2.12
	7	8.20	77.50	2.10
750	3	3.50	83.00	2.04
	5	2.90	84.70	2.03
	7	0.13	86.75	2.00

APÊNDICE B

CÁLCULO DAS RAZÕES O/U

A razão O/U pode ser expressa em termos dos teores de urânio total, urânio tetravalente e urânio hexavalente determinados por análise química numa amostra de UO_{2+x} que consideraremos para efeito de cálculo, como equivalente a uma mistura de UO_2 e de UO_3 . Um balanço de oxigênio na equivalência citada fornece:

$$n_O = 2 n_{U^{IV}} + 3 n_{U^{VI}} \dots\dots\dots (1)$$

Dividindo-se membro a membro, a relação acima por n_U obtem-se:

$$\frac{n_O}{n_U} = \frac{2 n_{U^{IV}} + 3 n_{U^{VI}}}{n_U} \dots\dots\dots (2)$$

Considerando-se agora as massas de UO_{2+x} e de U_{total} dadas por

$$m_{UO_{2+x}} = m_O + m_{U^{IV}} + m_{U^{VI}} \dots\dots\dots (3)$$

$$m_U = m_{U^{IV}} + m_{U^{VI}} \dots\dots\dots (4)$$

obtem-se para os teores percentuais de U_{total} , U^{IV} e U^{VI}

$$\% U_{total} = (m_U / m_{UO_{2+x}}) \cdot 100 \dots\dots\dots (5)$$

$$\% U^{IV} = (m_{U^{IV}} / m_{UO_{2+x}}) \cdot 100 \dots\dots\dots (6)$$

$$\% U^{VI} = (m_{U^{VI}} / m_{UO_{2+x}}) \cdot 100 \dots\dots\dots (7)$$

Por outro lado, pode-se escrever as Equações (5), (6) e (7) em .. termos dos respectivos número de moles, assim

$$\% U_{total} = (n_U \cdot M_U / m_{UO_{2+x}}) \cdot 100 \dots\dots\dots (8)$$

$$\% U^{IV} = \left(\frac{n_{U^{IV}} \cdot M_U}{m_{UO_{2+x}}} \right) \cdot 100 \dots\dots\dots (9)$$

$$\% U^{VI} = \left(\frac{n_{U^{VI}} \cdot M_U}{m_{UO_{2+x}}} \right) \cdot 100 \dots\dots\dots (10)$$

Multiplicando-se e dividindo-se então o segundo membro da Equação (2) por $(M_U/m_{UO_{2+x}})$ e comparando-se com as relações (8), (9) e (10), obtêm-se a relação desejada:

$$\frac{O/U = \frac{2 (\% U^{IV}) + 3 (\% U^{VI})}{\% U_{total}} \dots\dots\dots (11)}{\hspace{10em}}$$

A verificação da validade da Equação (11) pode ser feita do seguinte modo:

1º caso - Houve redução total

$$\% U^{VI} = \text{zero}$$

$$\% U_{total} = \% U^{IV}$$

Substituindo-se êstes valores na Equação (11), obtêm-se um O/U igual a 2, o que indica a existência de sômente UO_2 no produto final.

2º caso - Não houve redução

$$\% U^{IV} = \text{zero}$$

$$\% U_{total} = \% U^{VI}$$

Substituindo-se êstes valores na Equação (11), obtêm-se um O/U igual a 3, o que indica que sômente existe UO_3 no produto final, tendo havido decomposição do DUA a UO_3 sem redução.

APÊNDICE C

Tabela C.1 - Análise Granulométrica do Diuranato de Amônio usado.

Fração granulométrica (mesh)	m ^{DUA} (g)	%
+ 20	5.8	3.9
- 20 + 65	5.8	3.9
- 65 + 100	9.5	6.3
- 100 + 150	12.9	8.6
- 150 + 200	29.3	19.6
- 200 + 325	60.5	40.4
- 325	25.9	17.3
Total	149.7	100.0

Tabela C.2 - Densidades do Diuranato de Amônio usado

Densidade Solta - 0.65 g/cm³
Densidade Batida - 0.84 g/cm³
Densidade Limite - 1.02 g/cm³

