



CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE REDUÇÃO DE
TRICARBONATO DE AMÔNIO E URÂNIO A DIÓXIDO DE
URÂNIO EM LEITO FLUIDIZADO

Reginaldo Pereira GOMES e Humberto Gracher RIELLA

PvB

PUBLICAÇÃO IPEN 309

JULHO/1990

**DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE REDUÇÃO DE TRICARBONATO
DE AMÔNIO E URANILO A DIÓXIDO DE URÂNIO EM
LEITO FLUIDIZADO**

Reginaldo Pereira GOMES e Humberto Gracher RIELLA

DEPARTAMENTO DE CICLO DO COMBUSTÍVEL

**CNEN/SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SÃO PAULO -- BRASIL**

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B16.10

**AUC
REDUCTION
URANIUM DIOXIDE
PHYSICAL PROPERTIES
CHEMICAL PROPERTIES**

IPEN - Doc - 3882

Aprovado para publicação em 31/05/90.

Nota: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade do(s) autor(es).

DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE REDUÇÃO DE TRICARBONATO DE AMÔNIO E URÂNIO A DIÓXIDO DE URÂNIO EM LEITO FLUIDIZADO.*

Reginaldo Pereira GOMES e Humberto Gracher RIELLA

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Caixa Postal 11049 - Pinheiros
05499 - São Paulo - Brasil

RESUMO

Apresenta-se um forno protótipo de leito fluidizado onde se processa a preparação de dióxido de urânio (UO_2), a partir da redução do tricarbonato de amônio e urânio (TCAU). A reação ocorre em temperatura entre $500-550^{\circ}C$ utilizando como agente redutor o hidrogênio (H_2) proveniente do craqueamento da amônia (NH_3). O TCAU utilizado como matéria prima é obtido do hexafluoreto de urânio (UF_6) e portanto apresenta considerável teor de fluoreto ($\approx 500\mu g/g$). Como o fluoreto apresenta alto poder de corrosão, efetua-se a pirohidrólise do UO_2 em temperatura em torno de $650^{\circ}C$ objetivando reduzir o teor desse elemento contaminante. O produto final (UO_2) foi caracterizado quimica e fisicamente.

(*) Trabalho apresentado no II CGEN - Congresso Geral de Energia Nuclear realizado no Rio de Janeiro - Brasil em abril de 1988.

- A este trabalho foi outorgado o prêmio " Publicação do ano de 1988" pela LAS - Latin American Society da NAS - Nuclear American Society, em 15 de junho de 1989, no Rio de Janeiro - Brasil.

**"DEVELOPMENT OF A REDUCTION PROCESS OF AMMONIUM URANYL CARBONATE TO
URANIUM DIOXIDE IN A FLUIDIZED BED".***

Reginaldo Pereira GOMES and Humberto Gracher RIELLA

**COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Caixa Postal 11049 - Pinheiros
05499 - São Paulo - Brazil**

ABSTRACT

Laboratory development of ammonium uranyl carbonate (AUC) reduction to uranium dioxide (UO_2) using fluidized bed furnace technique is described. The reaction is carried out at 500-550°C using hydrogen, liberated from cracking of ammonia, as a reducing agent. As the AUC used is obtained from uranium hexafluoride (UF_6) it contains considerable amount of fluoride ($\sim 500\mu\text{g/g}$) as contaminant. The presence of fluoride leads to high corrosion rates and hence the fluoride concentration is reduced by pyrohydrolysis of UO_2 . Physical and Chemical properties of the final product (UO_2) obtained were characterized.

(*) Paper presented at II CGEN - Congresso Geral de Energia Nuclear in Rio de Janeiro - Brazil, April 1988.

- This paper was awarded as "Publication of the year (1988)" by Latin American Society of the American Nuclear Society.

1. INTRODUÇÃO

No ciclo do combustível nuclear a base de urânio inclui-se a prospecção, tratamento do minério, produção de concentrados (diuranatos de sódio ou amônio), purificação de concentrado obtendo-se nitrato de urânio, produção de diuranato de amônio puro, trióxido de urânio, dióxido de urânio e hexafluoreto de urânio, enriquecimento em U-235, tricarbonato de amônio e urânio e novamente dióxido de urânio enriquecido.

Apresenta-se na figura 1 um diagrama de bloco simplificado do ciclo do combustível nuclear que está sendo desenvolvido no Brasil.

IDENTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS DO DIAGRAMA DA FIGURA 1.

DUS	- Diuranato de sódio
DUA	- Diuranato de amônio
$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	- Nitrato de urânio hexahidratado
UO_3	- Trióxido de urânio
UO_2	- Dióxido de urânio
UF_4	- Tetrafluoreto de urânio
UF_6	- Hexafluoreto de urânio
TCAU	- Tricarbonato de amônio e urânio

Na conversão de UF_6 a UO_2 são utilizados métodos diretos e indiretos.

Os métodos diretos utilizam o UF_6 como matéria prima obtendo-se como produto final o UO_2 .

Os métodos indiretos utilizam o UF_6 como matéria prima, mas antes de se produzir o UO_2 , obtém-se um produto intermediário estável de urânio, que posteriormente é transformado em UO_2 .

Na conversão direta em leito fluidizado ou forno rotativo o UF_6 é vaporizado no reator, onde é hidrolisado, transformando-se em UO_2F_2 (Eq.1) e posteriormente reduzido por meio de H_2 (Eq.2).

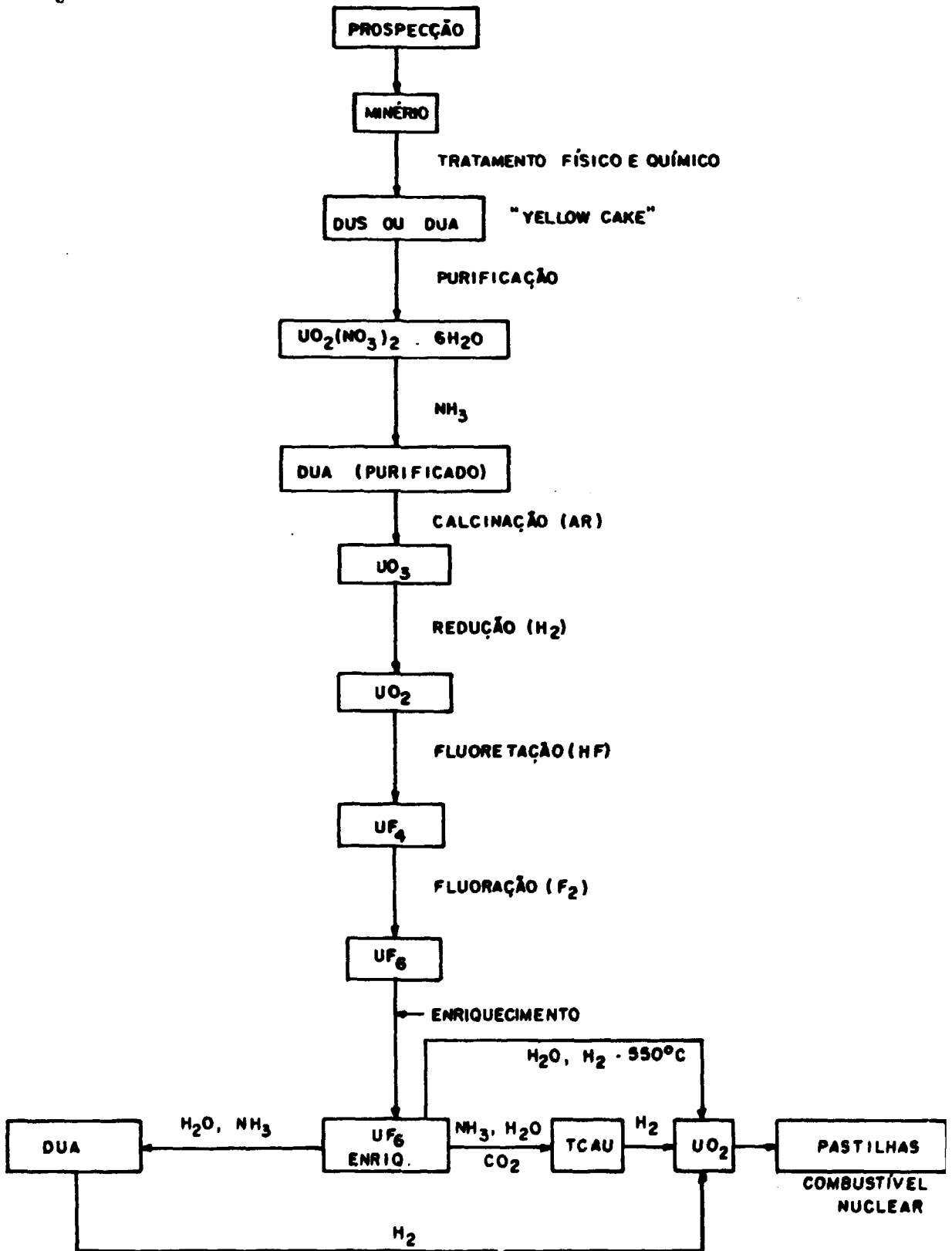


FIG. 1 - DIAGRAMA DE BLOCO DO CICLO DO COMBUSTÍVEL NUCLEAR A BASE DE URÂNIO



Na conversão indireta o UF_6 é transformado num composto intermediário mais estável que ele. Estes compostos normalmente escolhidos são o diuranato de amônio, o tricarbonato de amônio e uranilo e o nitrato de uranilo. Posteriormente estes compostos são reduzidos por meio de H_2 a UO_2 em fornos de leito estático ou fluidizado com temperatura em torno de 500°C.

No IPEN/CNEN-SP efetua-se a conversão indireta do UF_6 a UO_2 . Primeiramente efetua-se a produção em escala piloto do TCAU (capacidade de produção de ~22 Kg de TCAU por batelada de 8 horas) (7) e posteriormente sua redução em forno de leito estático (capacidade de produção 35 Kg de UO_2 por batelada de 8 horas) (6). Em paralelo desenvolveu-se a redução em escala de laboratório do TCAU a UO_2 em leito fluidizado (capacidade de produção de 2 Kg de UO_2 por batelada de 8 horas) que é o objetivo deste trabalho.

2. DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

2.1. Testes de fluidização a frio

Iniciou-se a parte experimental por meio de testes de fluidização a frio. Um dos objetivos foi o de determinar qual a vazão mínima necessária de gás que passa pela placa porosa e faz com que o material (UO_2) se distribua através do tubo cilíndrico (leito fluidizado). Os outros foram de descobrir uma placa distribuidora ideal para os ensaios de fluidização e determinar qual a relação entre a massa de UO_2 fluidizante e altura da coluna de leito fluidizado. Para isso montou-se um sistema conforme a figura 2.

O sistema apresentado pela figura 2 consiste basicamente de uma coluna em acrílico, contendo na parte inferior uma placa distribuidora (placa porosa) obtida da prensagem de pedaços de tela de aço inoxidável e na parte superior camadas de filtro de papel para retenção das partículas finas de UO_2 , que eram arrastadas pelo agente fluidizante

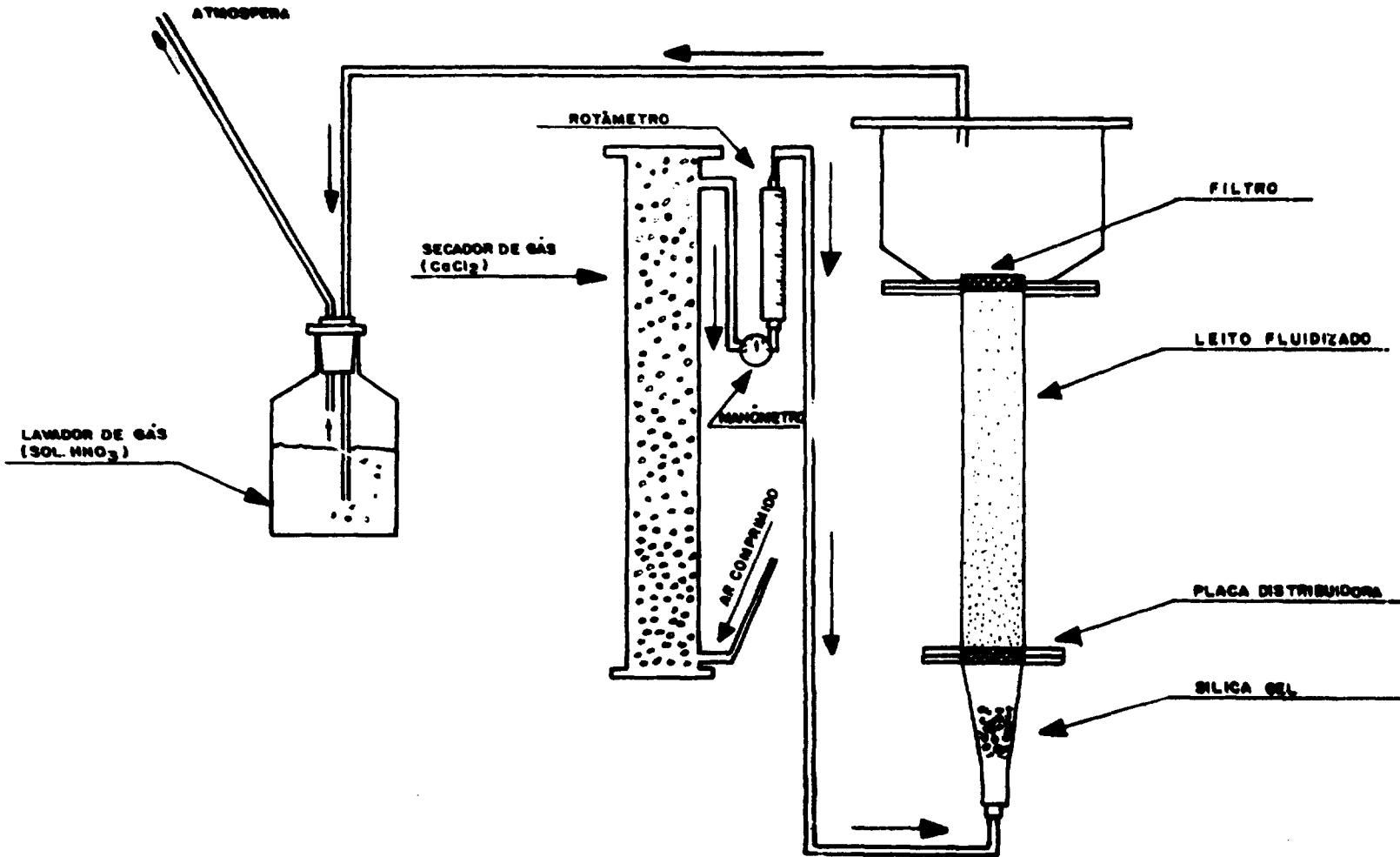


FIG. 2 - DESENHO ESQUEMÁTICO DO SISTEMA DE TESTES DE FLUIDIZAÇÃO A FRIO

(ar comprimido). Abaixo da placa distribuidora junto a coluna de fluidização, conectou-se um pedaço de acrílico na forma cônica por onde o gás é inserido e acima do filtro um tubo para saída de gás para o lavador.

Como o gás utilizado como agente fluidizante (ar comprimido) apresentava alto teor de umidade que interferia nos testes, construiu-se uma coluna contendo cloreto de cálcio para secagem do gás, antes do mesmo entrar na coluna. Instalaram-se no circuito de entrada do gás um manômetro e um rotâmetro para se determinar a vazão de gás ideal para provocar a fluidização do UO_2 .

2.2. Testes de redução de TCAU a UO_2 .

Para as experiências iniciais de redução construiu-se um primeiro protótipo térmico em escala de laboratório de leito fluidizado com capacidade máxima de redução de 500g de TCAU, o que equivale a aproximadamente a obtenção de 250g de UO_2 . Ilustra-se na figura 3 o desenho esquemático do primeiro protótipo térmico de laboratório.

Para os experimentos de redução com este 1º protótipo utilizou-se o TCAU preparado em laboratório a partir do nitrato de urânio hexahidratado. Como agente redutor utilizou-se o hidrogênio (H_2) proveniente do craqueamento da amônia (NH_3). A mistura de N_2 e H_2 do craqueamento foi usada também como agente fluidizante.

Descrevem-se a seguir os equipamentos e instrumentos principais utilizados no primeiro protótipo térmico:

- Reator de leito fluidizado.
Tubo em aço inoxidável 304
- Forno e controlador de temperatura do reator de leito fluidizado.
- Forno e controlador de temperatura para craqueamento da amônia.
- Placa distribuidora.
Pastilha obtida por meio de prensagem de tela de aço inoxidável.
- Filtro de saída de gás:
Idem da placa distribuidora.
- Lavadores dos gases da saída do reator.

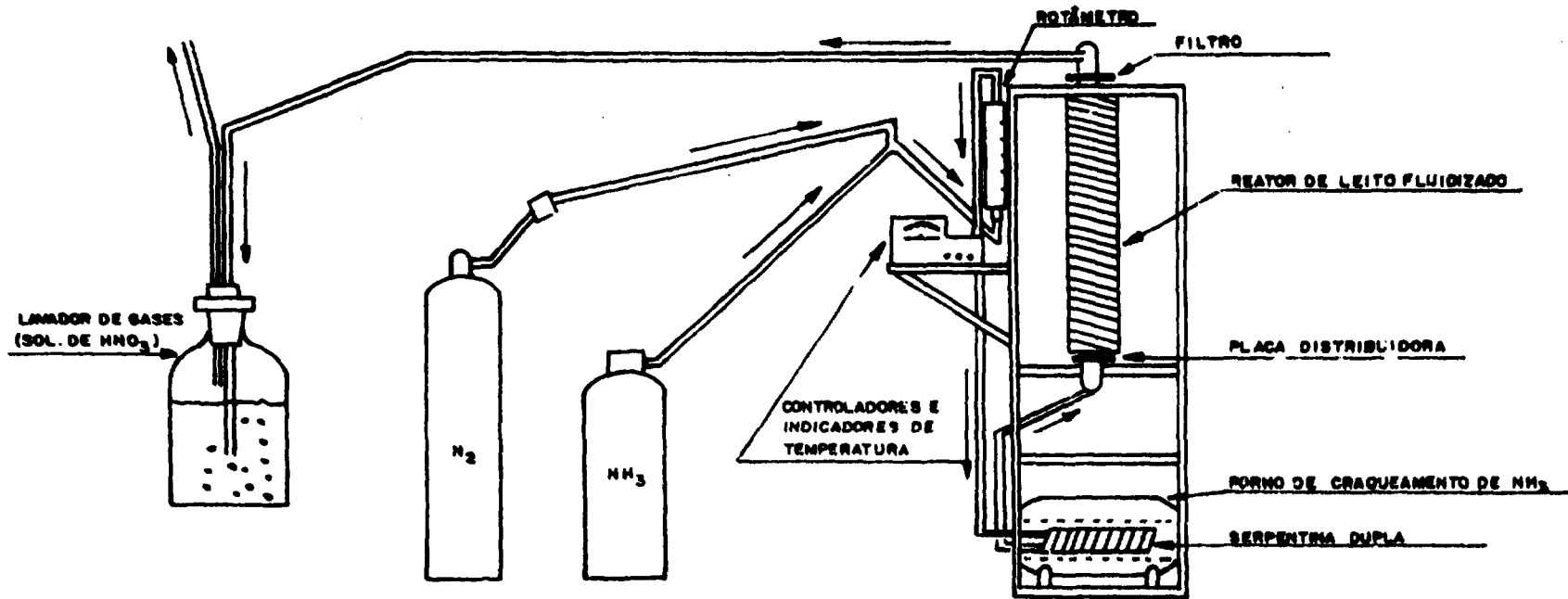


FIG. 3 - DESENHO ESQUEMÁTICO DO 1º PROTÓTIPO DE LEITO FLUIDIZADO PARA REDUÇÃO DE TCAU A UO_2

- Serpentina para craqueamento de amônia:

Em aço inoxidável 304

- Manômetro para NH_3 e N_2 .

- Rotâmetro para NH_3 .

Nos experimentos com o 1º protótipo o objetivo principal foi atingir as melhores condições para que a reação de redução do TCAU a UO_2 ocorresse com maior facilidade. Antes do início dos testes de redução realizaram-se testes de craqueamento da NH_3 na serpentina de aço inox para se ter certeza da formação de hidrogênio (H_2) necessário para reduzir o U^{+6} do TCAU a U^{+4} do UO_2 . Em seguida efetuaram-se várias experiências de redução conseguindo-se obter na maioria delas aproximadamente 90% de conversão de TCAU a UO_2 .

Com os parâmetros obtidos com o 1º protótipo projetou-se e construiu-se um outro com capacidade de redução de 4000g de TCAU, equivalente a aproximadamente 2000g de UO_2 .

A figura 4 apresenta um desenho esquemático deste protótipo.

O 2º protótipo térmico apresenta além do sistema de redução de TCAU um outro para a pirohidrólise do UO_2 . Tal procedimento é necessário para retirar a fluor contaminante no UO_2 , pois o TCAU reduzido é proveniente do UF_6 . O sistema consiste de uma caldeira elétrica com capacidade de produção de 3Kg vapor d'água por hora. O vapor d'água passa por uma serpentina dentro de um forno elétrico onde é aquecido até 500°C. Em seguida é inserido no reator de leito fluidizado pela placa distribuidora e além da pirohidrólise faz uma das funções da amônia craqueada, que é provocar a fluidização do UO_2 .

Esse protótipo possui também um outro sistema de alimentação de TCAU, diferente do protótipo anterior, e um sistema de recolhimento, resfriamento e passivação do UO_2 produzido.

Para que pudéssemos saber a temperatura no interior do reator soldou-se um tubo cilíndrico (\emptyset interno = 8mm) que vai desde a superfície do reator até próximo da placa distribuidora. Assim colocando-se

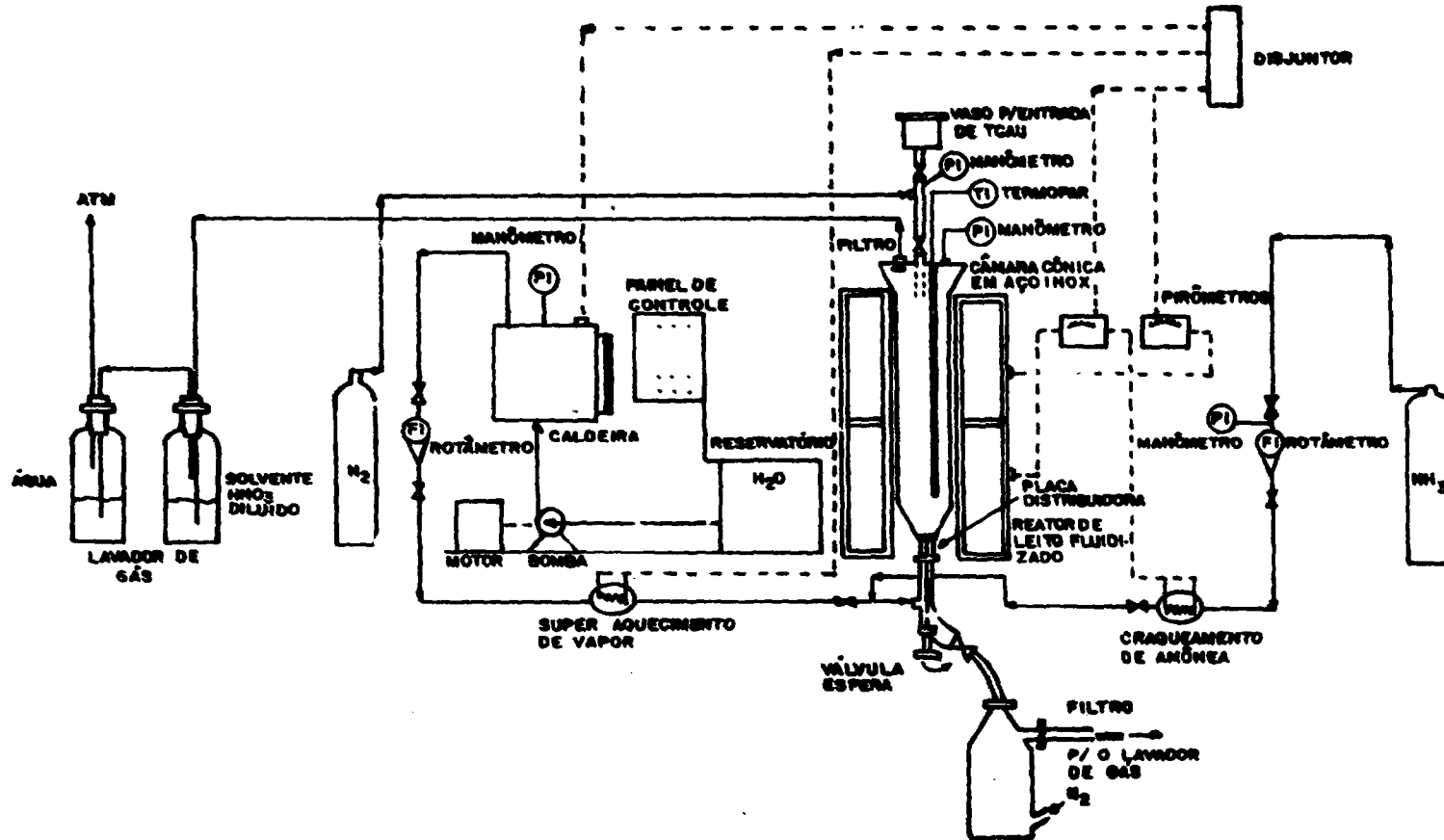


FIG. 4 - DESENHO ESQUEMÁTICO DO 2º PROTÓTIPO DE LEITO FLUIDIZADO PARA REDUÇÃO DE TCAU A UO_2

um termopar pelo poço (tubo) pode-se determinar a temperatura em qualquer ponto ao longo do leito fluidizado. A figura 4 indica a posição do poço no reator.

No sistema de descarga o UO_2 é recolhido num recipiente cilíndrico conectado ao reator de leito fluidizado. Esse recipiente contém uma entrada e uma saída para o gás nitrogênio. Na saída existe um filtro para que não ocorra perda de UO_2 , carregado pelo N_2 . Daí, o N_2 vai para um lavador de gases e posteriormente para a atmosfera. Além do resfriamento do UO_2 provocado pela passagem do N_2 , têm-se uma leve oxidação (passivação) do UO_2 pelo O_2 contaminante no N_2 (comercial) utilizado. Esta leve oxidação dá uma certa estabilidade ao UO_2 . Sabe-se que este composto não passivado em contacto com o O_2 do ar em temperatura acima de $500^\circ C$ apresenta elevado grau de piroforicidade.

Efetuarão-se várias experiências de redução, pirohidrólise, resfriamento e passivação do UO_2 produzido.

3. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DO UO_2

Durante as etapas de processamento do urânio no ciclo do combustível procura-se obter um produto final de elevada pureza e com características físicas adequadas para a preparação do combustível nuclear.

Relacionam-se nas tabelas 1 e 2 as características químicas e físicas adequadas do UO_2 consideradas de boa qualidade (teórica) e a média de valores obtidos dos UO_2 produzidos nas experiências de redução de TCAU realizados no forno protótipo de leito fluidizado.

4. TÉCNICAS E MÉTODOS QUÍMICOS USADOS.

Descrevem-se as técnicas usadas para identificação do produto final como UO_2 e como material de pureza nuclear.

Tabela 1. Propriedades Químicas do UO_2 (Teórico) e Produzido no Reator Protótipo de Leito Fluidizado.

PROPRIEDADES QUÍMICAS DO UO_2							
		Teórico			Leito Fluidizado		
Urânio Total (%)		88,15			87,57		
Fluoreto ($\mu\text{g/g}$ de UO_2)		50			40		
Umidade (% H_2O)		0,5			0,52		
Relação O/U		2,15			2,06		
IMPUREZAS METÁLICAS		Fe	Cr	Ni	Mo	Si	Mn
TEOR	TEÓRICO (*)	200	100	80	100	200	50
($\mu\text{g/g}$ de U)	L.F.	22	8	4	3	30	5

(*) Concentração máxima de impurezas adotadas pela firma NUKEM GmbH - República Federal da Alemanha.

Tabela 2: Propriedades físicas do UO_2 (teórico) e produzido no reator protótipo de leito fluidizado.

PROPRIEDADES FÍSICAS DO UO_2		
	TEÓRICO	LEITO FLUIDIZADO
Superfície específica (m^2/g)	$5,0 \pm 1,0$	$4,0 \pm 0,4$
Densidade Solta (g/cm^3)	2,0-2,3	2,1-2,25
Granulometria (μ)	20-40	10-50

4.1. Caracterização do produto como UO_2 .

Para a caracterização do produto como UO_2 utilizaram-se a análise difratométrica de Raios-X, a determinação da relação O/U e cálculo do urânio total.

A técnica de Difractometria de Raios-X consiste em obter um difratograma pela excitação da amostra previamente homogeneizada em condições pré-estabelecidas (4). A figura 5 apresenta um difratograma de Raios-X de uma amostra de UO_2 produzida no protótipo de leito fluidizado.

Para a determinação do urânio total e a relação O/U utilizaram-se as técnicas de gravimetria e termogravimetria, respectivamente (1).

4.2. Caracterização do produto como material de elevada pureza.

Além da identificação do produto como UO_2 outro aspecto importante é sua caracterização como material de alta pureza.

4.2.1. Impurezas Metálicas.

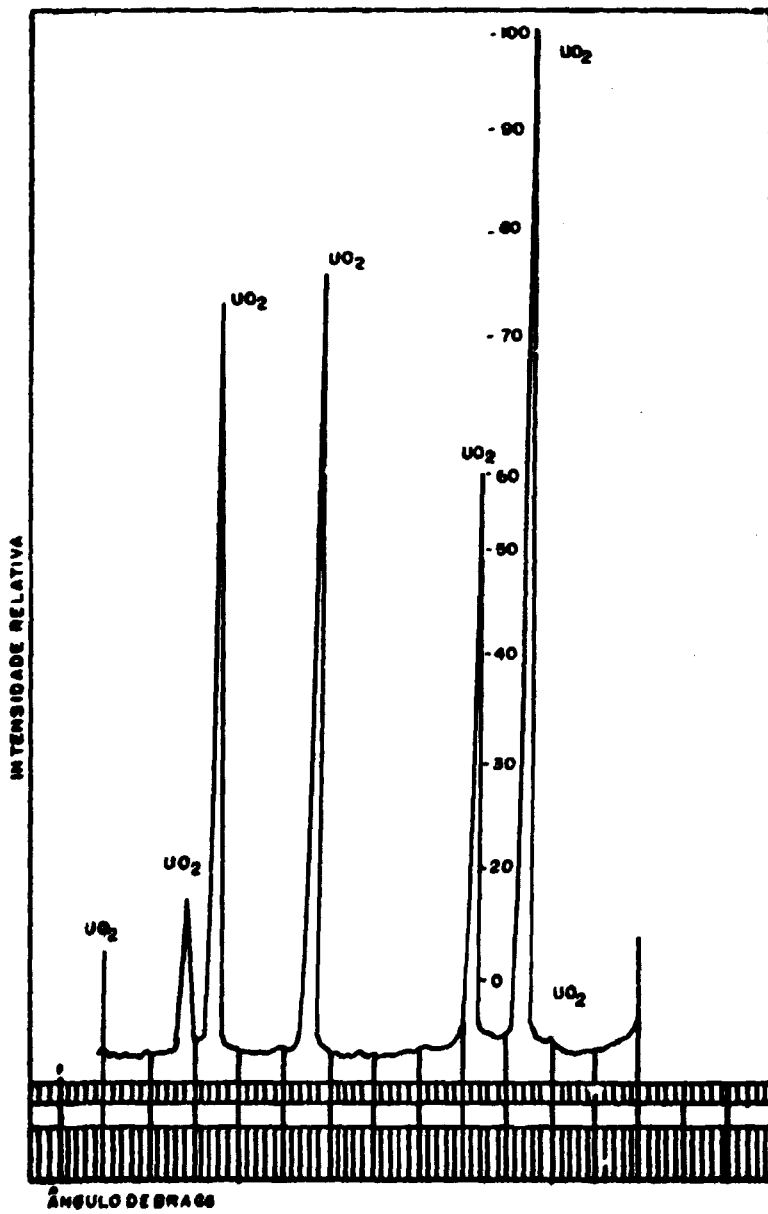


FIG. 5 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO UO_2 PRODUZIDO NO REATOR PROTÓTIPO DE LEITO FLUIDIZADO

Os compostos de urânio destinados ao uso na fabricação de elemento combustível devem apresentar elevada pureza química. A presença de certos elementos, mesmo em microquantidades, contribui para a diminuição do fluxo de nêutrons absorvendo-os e dificultando a reação em cadeia no combustível.

Para controle destas impurezas utilizou-se a análise espectrográfica de emissão óptica (2) que se destaca entre outras técnicas instrumentais, como Absorção Atômica, Espectrofluorimetria, Fluorescência de Raios-X e Polarografia.

4.2.2. Teor de Fluoreto e Umidade.

Além do controle das impurezas metálicas controlaram-se também o teor de fluoreto e a umidade no produto final. Analizaram-se os teores de fluoreto pela técnica do Eletrodo Seletivo de Ions (5) e o de umidade pelo Método Karl Fischer.

4.3. Técnicas e Métodos Físicos Usados.

Para a caracterização física do UO_2 , como material adequado para a produção de pastilhas determinaram-se as densidades solta e batida, granulometria e superfície específica.

4.3.1. Densidade Solta e Batida.

Calcularam-se as densidades solta e batida utilizando um sistema com funil e um cilindro calibrado segundo as normas ANSI/ASTM-B-212-76 (densidade solta) e ANSI/ASTM-B-527-70 (densidade batida).

4.3.2. Granulometria.

Para a determinação da granulometria do UO_2 (3) além da técnica de peneiramento utilizou-se a Balança de Sedimentação.

4.3.3. Superfície Específica.

O cálculo da superfície específica é feito baseando-se na adsorção física de nitrogênio pelas partículas de UO_2 , segundo os princípios

descritos por Brunauer, Emmett e Teller (método B.E.T.).

5. DESCRIÇÃO SUCINTA DAS OPERAÇÕES DE REDUÇÃO, PIROHIDRÓLISE, RESFRIAMENTO E PASSIVAÇÃO NO PROTÓTIPO DE LEITO FLUIDIZADO.

Inicia-se a adição de TCAU no reator de Leito Fluidizado aquecido até a temperatura de 550°C. A adição é feita em pequenas quantidades de TCAU (de 100 em 100g). Em sentido contrário pela placa distribuidora injeta-se amônia craqueada (N_2+H_2). O TCAU adicionado sofre decomposição a UO_3 (Eq. 3) e este redução a UO_2 (Eq. 4).



Adiciona-se no reator de leito fluidizado um total de 4Kg de TCAU. Ao término dessa adição mantém-se a passagem de NH_3 craqueada por mais 1 hora, para que todo o U^{+6} , isto é todo o TCAU seja transformado em UO_2 .

Em seguida efetua-se a etapa de pirohidrólise do UO_2 para retirar o fluoreto contaminante. Isso é feito passando-se vapor d'água superaquecido ($\approx 500^\circ C$) no reator de leito fluidizado aquecido a temperatura de 650°C. O tempo mínimo necessário de passagem de vapor d'água superaquecido para que se tenha diminuído o teor de fluoreto a valores adequados (≈ 50 ppm) é de 2 horas.

Após a etapa de pirohidrólise passa-se novamente NH_3 craqueada durante 1/2 hora para reduzir qualquer urânio que possa eventualmente ter sido oxidado.

Efetua-se então a descarga do material para o recipiente coletor (vaso pulmão) conectado na parte inferior do reator. Após a descarga do material passa-se N_2 gasoso para resfriamento e passivação do material durante 1 hora. O nitrogênio usado é o comercial e contém certa quantidade de oxigênio que provoca uma leve oxidação do Dióxido de Urânio. Isto pode ser comprovado pela média dos valores obtidos da relação O/U na tabela 1.

6. CONCLUSÃO

Por meio dos resultados obtidos na caracterização química e física dos dióxidos de urânio obtidos nas operações com o protótipo de leito fluidizado observa-se que o produto obtido atende as especificações exigidas. Portanto com o protótipo construído conseguiu-se o objetivo principal que foi o de obter dióxido de urânio a partir de TCAU em leito fluidizado adequado para fabricação de pastilhas sintetizadas.

Além da definição do processo químico conseguido no protótipo obtiveram-se também vários parâmetros de engenharia de processo. Tais parâmetros serão utilizados para auxiliar na construção de uma unidade piloto de leito fluidizado para produção de 27Kg de UO_2 .

Visando um aprimoramento nas operações com o protótipo de leito fluidizado efetuam-se certas modificações no sistema de alimentação de TCAU no reator e novos controladores de temperatura do forno.

7. AGRADECIMENTOS:

Os autores agradecem ao amigo Arnaldo Romualdo Trombini, técnico químico, pela dedicação nas tarefas realizadas e pelo apoio, para que superássemos as dificuldades encontradas no início da realização deste trabalho. Agradecemos também aos amigos MSc. Lauro Roberto dos Santos, Luis Fernando Zorzetto e Claudio Brasil Leitão Junior que também tiveram participação efetiva e em particular a Sra. Cristina Oscrovani Leandro pelo trabalho cuidadoso de datilografia.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- 1- DANTAS, J.M. *Estudo e caracterização de diuranato de amônio e trióxido de urânio por termogravimetria e colorimetria exploratória diferencial*. São Paulo, 1983 (Dissertação de Mestrado) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (CENEN/SP).

- 2 - GOMES, R.P. *Eficiência de algumas substâncias como carreadores espectroquímicos. Aplicação na análise quantitativa de dezoto elementos traços em urânio e seus compostos.* São Paulo, 1976 (Dissertação de Mestrado) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (CNEN/SP).
- 3 - LEITAO, C.B. *Estudo da influência da secagem de amostras de UO_2 para o teste de peneiramento.* São Paulo, 1987 (Comunicação Interna) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (CNEN/SP).
- 4 - LIMA, N.B. *Estudo da formação de solução sólida de $(U, Th)O_2$ por difração de Raios-X.* São Paulo, 1982 (Dissertação de Mestrado) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (CNEN/SP).
- 5 - PIRES, M.A.F & ABRAO, A. *Separação de cloreto e fluoreto em compostos de urânio e determinação por eletrodo seletivo de íons.* Blumenau, 1982 - XXIII Congresso Brasileiro de Química.
- 6 - RIELLA, H.G. *et alii. Análise da influência da temperatura e atmosfera no processo de redução do tricarbonato de amônio e urânio - TCAU.* Florianópolis, 1986. Anais do 7º CBECIMAT - UFSC.
- 7 - SANTOS, L.R. *Unidade piloto de obtenção do tricarbonato de amônio e urânio.* São Paulo, 1990 (Dissertação de Mestrado) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (CNEN/SP).