

INIS - ref. - 925

JOSÉ ADROALDO DE ARAUJO

ESTUDO DA PRECIPITAÇÃO CONTÍNUA
DE
DIURANATO DE AMÔNIO PARA PRODUÇÃO DE UO_2 CERÂMICO

DÍSSERTAÇÃO DE MESTRADO
APRESENTADA À ESCOLA POLITÉCNICA
DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

SÃO PAULO
1971

OSÉ ADROALDO DE ARAUJO

ESTUDO DA PRECIPITAÇÃO CONTÍNUA
DE
DIURANATO DE AMÔNIO PARA PRODUÇÃO DE UO_2 CERÂMICO

Dissertação de Mestrado
apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo

SÃO PAULO - 1971

À

Cloë, Clion e Cladson

Prof. Dr. Rui Ribeiro Franco
Orientador

Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni
Diretor do Instituto de Energia Atômica

Prof. Dr. Alcídio Abrão
Chefe da Divisão de Engenharia Química
Co-Orientador

Eng^o José Monteiro França Jr.

Dra. Ludmila Federgrün

Israel Gochnarg, M.S., Bertha Floh, M.S. e Harko T. Matsuda, M.S.

Marilene Fernandes
Datilógrafa

Lauro Nakagami
Desenhista

José Florentino dos Santos
Gráfica-IEA

*Pelo incentivo, sugestões e colaboração,
os sinceros agradecimentos e reconhecimento do autor.*

ÍNDICE

	página
RESUMO	1
<i>Capítulo I.</i>	
CONSIDERAÇÕES GERAIS	4
I.1. <u>INTRODUÇÃO</u>	4
I.2. <u>DESCRIÇÃO GERAL DA INSTALAÇÃO PILOTO DE PURIFICAÇÃO DE URÂNIO POR EXTRAÇÃO COM SOLVENTES DA D.E.Q.</u>	7
I.2.1. <u>Setor-I. Digestão Ácida</u>	7
I.2.2. <u>Setor-II Extração por Solventes</u>	9
I.2.3. <u>Setor-III Precipitação de Diuranato de Amônio</u> ..	14
I.3. <u>ESQUEMA DE PURIFICAÇÃO DE URÂNIO</u>	15
Figura 1.	16
Figura 2.	17
<i>Capítulo II.</i>	
DIURANATO DE AMÔNIO E SUAS APLICAÇÕES NA FABRICAÇÃO DO UO_2 ...	18
II.1. <u>INTRODUÇÃO</u>	18
II.2. <u>PREPARAÇÃO DO DIURANATO DE AMÔNIO</u>	19
II.2.1. <u>Precipitação do DUA a partir de soluções de Nitrato de Urânio</u>	20
II.2.2. <u>Precipitação descontínua do DUA</u>	22
II.2.3. <u>Precipitação contínua do DUA com NH_4OH</u>	25
II.2.4. <u>Precipitação contínua do DUA com NH_3</u>	27

	página
II.2.5. <u>Precipitação homogênea do DUA</u>	27
II.3. <u>PUREZA NUCLEAR E CARACTERÍSTICAS DO DUA PARA FABRICAÇÃO DO UO₂</u>	28
II.4. <u>PRODUÇÃO DE DUA NA D.E.Q.</u>	29
II.5. <u>CONSIDERAÇÕES SOBRE A SINTERIZAÇÃO DO UO₂ OBTIDO A PARTIR DO DUA</u>	30
Figura 3.	33
 <i>Capítulo III.</i>	
TRABALHO EXPERIMENTAL	34
III.1. <u>EQUIPAMENTO</u>	34
III.2. <u>REAGENTES</u>	35
III.3. <u>MÉTODOS ANALÍTICOS</u>	36
III.4. <u>ESTUDO DAS VARIÁVEIS EXPERIMENTAIS</u>	37
III.4.1. <u>Concentração das soluções de NH₄ OH</u>	38
III.4.2. <u>Curvas de precipitação de DUA com NH₄OH:sistema nitrato de urânio</u>	39
III.4.3. <u>Vazões de alimentação dos reatores químicos</u>	40
Figura 4.	41
Figura 5.	42
Figura 6.	44
III.4.3.1. <u>Cálculo das vazões de alimentação para o primeiro estágio....</u>	45
III.4.3.2. <u>Cálculo das Vazões de alimentação para o segundo estágio</u>	47
III.4.4. <u>Contrôle das vazões de alimentação dos reatores</u>	48
Tabela 1.	49

	página
III.5. <u>TEMPERATURA DE PRECIPITAÇÃO DO DIURANATO DE AMÔNIO...</u>	50
III.6. <u>pH DE SAÍDA DA SUSPENSÃO DE DUA</u>	50
III.7. <u>FILTRABILIDADE DO DUA FORMADO</u>	51
III.8. <u>PROCEDIMENTO</u>	53
III.8.1. <u>Precipitação em dois estádios. Agente precipitante: soluções de NH_4OH (experiência padrão)</u>	53
Figura 7.	54
III.8.2. <u>Precipitação em um estágio. Agente precipitante: solução de NH_4OH.</u>	56
Figura 8.	57
Figura 9.	60
Figura 10	62
III.8.3. <u>Precipitação em um estágio. Agente precipitante: NH_3 gasoso</u>	63
Figura 11.	65
Figura 12.	67
 <i>Capítulo IV.</i>	
RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
IV.1. <u>CONDIÇÕES DE PRECIPITAÇÃO DO DUA</u>	70
Tabela II.	71
IV.2. <u>DENSIDADE DO DUA</u>	72
Tabela III.	73
IV.3. <u>TAXA DE FILTRAÇÃO</u>	74
Tabela IV	74
IV.4. <u>ANÁLISE QUÍMICA CARACTERÍSTICA DO DUA OBTIDO POR PRECIPITAÇÃO CONTÍNUA</u>	75

	página
Tabela V.	76
IV.5. <u>DIÂMETRO DAS PARTÍCULAS E SUPERFÍCIE ESPECÍFICA DO</u>	
<u>DUA</u>	77
Tabela VI	77
 <i>Capítulo V.</i>	
APLICAÇÃO EM ESCALA PILOTO	78
V.1. <u>DIMENSIONAMENTO DO REATOR DE PRECIPITAÇÃO CONTÍNUA PARA</u>	
<u>A INSTALAÇÃO PILOTO DA D.E.Q.</u>	79
V.2. <u>PROCESSO DE PRECIPITAÇÃO CONTÍNUA DO DUA - AGENTE PRECI-</u>	
<u>PITANTE NH₃ ESCALA PILOTO</u>	79
Figura 13	80
Figura 14	82
Figura 15	83
CONCLUSÕES	84
SIGLAS E NOMENCLATURAS EXPLICATIVAS	86
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88
APÊNDICE A.	97

RESUMO

Foi feito um estudo da precipitação contínua do diuranato de amônio de elevada pureza química, a partir das soluções de nitrato de uranilo provenientes da reextração na terceira coluna pulsada da instalação piloto de purificação de urânio com solventes da Divisão de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica de São Paulo.

Visou-se, neste estudo, à comparação dos resultados obtidos pelo processo contínuo, objeto do trabalho, com os atualmente conseguidos na unidade piloto acima citada, onde se efetua a precipitação pelo processo descontínuo (batelada), assim como a obtenção de condições operacionais maximizadas no sentido de rendimento de produção do processo.

Iniciaram-se os estudos pela instalação do equipamento, no Laboratório Técnico da Divisão de Engenharia Química, consistindo êle de dois pequenos reatores químicos de vidro (escala de laboratório), munidos de sistema de alimentação das soluções de nitrato de uranilo e de hidróxido de amônio, agitadores, termômetros, medidores de pH, unidade de aquecimento, acessórios e filtro a vácuo (lona).

As precipitações foram feitas de modo contínuo e de duas maneiras diferentes. Primeiramente, utilizaram-se dois reatores em série, sendo que no primeiro reator alimentavam-se soluções de nitrato de uranilo e de hidróxido de amônio de títulos conhecidos, até que fosse atingido um pH desejado; no segundo reator processava-se a precipita

ção propriamente dita. Com os resultados decorrentes das experiências com os dois reatores, procedeu-se a uma nova série de experiências com a utilização de um único reator, variando-se o agente precipitante (NH_4OH e NH_3) e utilizando-se também em alguns casos, EDTA como agente complexante para algumas impurezas que ainda pudessem estar presentes no nitrato de urânio.

Da análise dos resultados obtidos no estudo efetuado, pode-se concluir que as melhores condições para se processar a precipitação do diuranato de amônio, no presente caso, pelo processo contínuo, com a finalidade de obter UO_2 são:

- Alimentar o reator ou reatores com a solução de $(\text{UO}_2\text{NO}_3)_2$ nuclearmente puro, a concentração variando entre 73-100 g U/l.
- Precipitar em dois estádios, utilizando como agente precipitante soluções de NH_4OH 1,4 e 2,4 M, respectivamente, no primeiro e no segundo reator.
- Precipitar em um estágio, usando como agente precipitante, uma solução de NH_4OH 2,4 M.
- Precipitar em um estágio, empregando como agente precipitante NH_3 gasoso.
- Assegurar um pH entre 5,5 e 6,0 no ponto de saída da suspensão de diuranato de amônio.
- Iniciar a precipitação a uma temperatura de 60 ± 5 °C.

Cumprindo as finalidades propostas, os resultados obtidos nesta dissertação possibilitaram o projeto para a construção de um reator de precipitação contínua de diuranato de amônio, a partir das soluções de nitrato de urânio nuclearmente puro obtidas na coluna de reextração da instalação piloto da D.E.Q., a qual deixará de usar o processo des_{contínuo} (batelada).

Capítulo I

CONSIDERAÇÕES GERAIS

I.1. INTRODUÇÃO

O interesse despertado pelos elementos combustíveis nos programas governamentais da maioria dos países é uma decorrência do desenvolvimento da tecnologia do urânio. Este é o elemento básico, no momento, para a energia atômica.

Na Divisão de Engenharia Química (D.E.Q.) do Instituto de Energia Atômica de São Paulo (I.E.A.), desenvolvem-se pesquisas tecnológicas para a obtenção de alguns produtos de urânio que são posteriormente utilizados na preparação do óxido de urânio (UO_2) e na fabricação de elementos combustíveis para reatores de pesquisa.

Existem naquela Divisão duas instalações piloto para a purificação de urânio, que operam utilizando as técnicas de extração por solventes^(1, 2) e por troca iônica^(3, 4, 5, 6), a partir de um concentrado de urânio, um produto impuro na forma de diuranato de sódio (DUS), fornecido pela Administração da Produção da Monazita de São Paulo (APM). Os dois processos de purificação têm como produto final o diuranato de amônio (DUA). O DUA obtido nas instalações piloto é produzido de duas maneiras diferentes, dependendo da procedência das soluções de urânio a

serem precipitadas:

a) A partir da solução final de nitrato de urânio (NU, nuclearmente puro, obtida na instalação de extração por solventes, por coluna pulsada, utilizando o processo batelada e tendo como agente precipitante do DUA, o NH_3 gasoso.

b) A partir da solução final do sulfato de urânio (SU) obtida na instalação piloto de troca iônica, por processo contínuo, utilizando a técnica de precipitação simultânea ⁽⁷⁾, onde o NH_3 é injetado continuamente no fundo do reator químico contendo, inicialmente, uma certa quantidade de água desionizada. A alimentação do SU é feita ininterruptamente pela parte inferior do reator e após certo tempo de residência dos reagentes, o DUA precipitado sai numa determinada altura do mesmo, caindo diretamente em um filtro a vácuo.

Neste trabalho, dá-se continuação aos estudos para o desenvolvimento da tecnologia de transformação e purificação do concentrado de urânio (DUS) até a obtenção de urânio de pureza nuclear, que se apresenta na forma de DUA, com ênfase especial para a precipitação do diuranato de amônio. Procurou-se substituir o atual processo de precipitação do diuranato de amônio utilizado na instalação piloto de extração por solventes, do tipo batelada, por um processo contínuo de precipitação de forma a fornecer os dados necessários para o projeto de um reator químico, com o estabelecimento das funções a serem executadas, resolver os problemas de processo, do rendimento e da pureza requeridos e a obtenção de um óxido de urânio (UO_2) com as condições desejadas de sinterização. Para conseguir tal objetivo, visou-se com esse processo a obtenção de um diuranato de amônio com as especificações que acompanhassem as

dos produtos obtidos nas principais usinas internacionais, que apresentasse um rendimento de produção mais elevado do que o atualmente conseguido na D.E.Q. e que fornecesse um UO_2 cerâmico com características satisfatórias.

A matéria prima de partida na instalação piloto da D.E.Q. para a obtenção de um nitrato de urânio nuclearmente puro e posteriormente um diuranato de amônio no mesmo grau de pureza, é um concentrado de urânio na forma de diuranato de sódio (DUS), contendo no mínimo 75% de U_3O_8 e obedecendo a uma série de especificações adicionais. O DUS brasileiro é um subproduto obtido pelo tratamento industrial da areia monazítica, existente no litoral dos Estados da Bahia e do Espírito Santo. Na composição da monazita, proveniente dessas regiões, a concentração de terras raras é da ordem de 60%, a de U_3O_8 varia de 0,15 a 0,35% e a de ThO_2 varia de 5,5 a 6,5%. O concentrado de urânio (DUS) produzido a partir da areia monazítica vem, portanto, geralmente impurificado, por elementos como o tório, as terras raras e o fósforo, contendo ainda outros elementos em menor porcentagem, como o ferro, o silício e o titânio. Uma análise média da composição típica deste concentrado já foi publicada⁽⁸⁾. Portanto, qualquer processo aplicado na purificação de tal concentrado, deve levar em consideração a descontaminação de quantidades razoáveis de tório e de lantanídeos do urânio, o que tem sido feito na D.E.Q. até o presente momento^(1, 5, 9, 10, 11).

As soluções de nitrato de urânio usadas para a obtenção de diuranato de amônio aqui estudado são provenientes da unidade piloto de purificação por extração com solventes. Por esta razão serão feitas referências aqui apenas para a instalação piloto para purificação de urânio via extração por solventes, onde são obtidas as soluções de NU

nuclearmente puras. Para uma melhor compreensão do processo tecnológico usado na D.E.Q., far-se-á uma descrição sumária de suas diversas fases.

I.2. DESCRIÇÃO GERAL DA INSTALAÇÃO PILÓTO DE PURIFICAÇÃO DE URÂNIO POR EXTRAÇÃO COM SOLVENTES DA D.E.Q.

A instalação pilôto de purificação de urânio via extração do NU por fosfato de n-tributila (TEP) foi projetada, instalada e está em operação com a finalidade de desenvolver a tecnologia de transformação e purificação do concentrado de urânio (DUS) até a obtenção de urânio de grau nuclear, ao mesmo tempo que proporciona o treinamento de pessoal na tecnologia de urânio. A instalação é dividida em três diferentes setores:

Setor I - Tratamento do DUS (digestão ácida).

Setor II - Operação das colunas pulsadas (extração por solventes).

Setor III - Precipitação do DUA.

Descrevem-se, a seguir, as principais fases das operações desenvolvidas na instalação acima referida.

I.2.1. Setor I - Digestão Ácida (1, 2, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18)

O processo tem início com a dissolução do DUS pelo ácido nítrico. Visa-se, neste setor, a preparação, partindo do diuranato de sódio bruto (fórmula aproximada: $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$), de uma solução de nitrato de urânio limpa e estável, adequada à extração do urânio por uma

mistura de fosfato de n-tributila (TBP) diluído em varsol (35% v/v).

Ataca-se⁽⁶⁾ o concentrado contendo urânio com ácido nítrico concentrado em um reator químico de aço inoxidável AISI-316-L, com capacidade de 300 litros, camisa de vapor para aquecimento e água de refrigeração. O reator é equipado com dispositivos para o controle de pH e temperatura, cujas indicações são mostradas no painel de instrumentos existente em uma das dependências da instalação piloto⁽⁶⁾. A sílica existente no DUS (concentração de SiO₂ variável até 1,5%) é flocculada pelo ácido nítrico livre (2M) durante a digestão de 3 horas a uma temperatura de 95-100°C. A digestão ácida é feita numa concentração de ácido nítrico (2M), a quente, com a finalidade dupla de destruir a matéria orgânica e insolubilizar a sílica presente no DUS. Após a digestão ácida, procede-se à filtração e à separação da sílica flocculada por meio de um filtro de lona a vácuo, também construído em aço inoxidável do tipo anteriormente citado.

Para que a operação de dissolução seja efetuada dentro de condições específicas, devem ser levados em consideração alguns fatores que se refletem nas condições de filtrabilidade, a saber, ordem de introdução dos reagentes durante o ataque pelo ácido, temperatura de digestão, tempo de digestão, concentração do ácido introduzido e acidez livre final da solução.

Com o processo aqui descrito obtêm-se soluções de nitrato de urânio estáveis (quase isentas de sílica), contendo 340-380 g U/l, com boas características de filtrabilidade. Posteriormente as soluções são ajustadas em concentração de U, acidez e íons sulfato. Os íons sulfato servem para complexar o Th e terras raras (TR), especial -

mente o cério quadrivalente, transformando-os em complexos aniônicos não extraíveis pelo TBP.

I.2.2. Setor II - Extração por Solventes (1, 3, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25).

A solução de nitrato de uranilo (NU) bruto obtida pela digestão ácida do DUS deve ser liberada das impurezas que estão dissolvidas. Esta purificação se baseia nas propriedades bem conhecidas de alguns solventes orgânicos extraírem preferencialmente o nitrato de uranilo e não os outros nitratos metálicos.

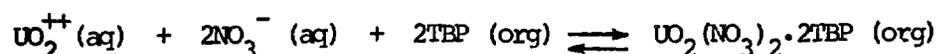
A finalidade da extração por solventes na instalação pilôto da D.E.Q. é a de preparar, a partir da solução referida anteriormente, uma solução de nitrato de uranilo puro, adequada para a precipitação do diuranato de amônio, com a transferência de pelo menos 99,8%⁽²⁵⁾ do nitrato de uranilo nela originalmente contido. Isto é feito por intermédio de uma solução TBP-varsol (35% v/v) de modo que a concentração de U na fase orgânica corresponda a 80-85% da concentração de saturação (135 g U/l)⁽¹⁾. Esta concentração de "saturação" é definida empiricamente como a máxima concentração de urânio na FO 35% (v/v) TBP-varsol, para relação Fase Aquosa/Fase Orgânica e concentração de U na FA bem definidos.

A operação de purificação é efetuada em colunas pulsadas, compreendendo 3 etapas:

A. Coluna de Extração

A operação nesta primeira coluna desenvolve-se pelo contato entre a solução de nitrato de uranilo bruto (fase aquosa) e

a mistura TBP-varsol (Fase Orgânica = FO), com fluxos em contra corrente. A FO é alimentada na base da coluna e a FA no tampo dela. A fase aquosa que passa pela coluna de extração contém nitrato de urânio, outros nitratos metálicos e ácido nítrico livre. Há também 20% de Na_2SO_4 e outras impurezas em menor concentração, como fosfatos⁽⁸⁾ e arseniatos. O nitrato de urânio é seletivamente extraído para a fase orgânica segundo a reação:



Utiliza-se o varsol* como diluente do TBP, já que não é conveniente o emprego deste último como extratante puro, por não apresentar as melhores condições para a extração do nitrato de urânio (o TBP não diluído é muito viscoso e dificulta a separação das fases).

Realiza-se esta etapa numa coluna pulsada de aço inoxidável com placas perfuradas, altura útil de 4,5 m, que oferece a vantagem de não possuir partes móveis, podendo ser comandada à distância, utilizando-se um painel de controle. Acopladas à coluna estão as bombas dosadoras (ou proporcionais) de alimentação das duas fases e um gerador de pulsos que permite variar a amplitude e frequência dos pulsos dentro de limites determinados.

Características de Operação da Coluna de Extração

FA = 25 l/h - concentração = 270 g U/l (entrada)

* Varsol (1, 26) - Fração de nafta parafínica tendo uma densidade de 0,790 g/cm³ a 15,5°C e um ponto de ebulição variando de 160 a 198°C. O varsol comercial é produzido pelo Essar Standard do Brasil.

FO = 50 l/h - Relação entre as fases = FO:FA = 2.

Número aproximado de estádios (na coluna) = 5.

Eficiência da coluna = 99,98%.

Capacidade = 100 l/h (FO+FA)

Saída FO = 50 + 2,25 l (4,5% de expansão) = 52,25 l/h.

Concentração média = 135 g U/l

Saída FA (refinado) = ~ 0,1 g U/l + impurezas + HNO₃.

B. Coluna de lavagem (2)

Para completar a purificação, a FO contendo U que sai da coluna de extração, é lavada com uma pequena quantidade de água desionizada (FA). As impurezas contidas na FO passam para a FA; uma certa quantidade de urânio é transferida para essa solução de lavagem, permanecendo a quase totalidade do U na fase orgânica (relação de fases FO:FA = 10:1) para posteriormente ser reextraído. A fase aquosa de lavagem contendo urânio será em seguida reciclada à fase aquosa de alimentação da coluna de extração. A lavagem efetuada deixa a solução orgânica de nitrato de urânio com um nível de impurezas correspondente às especificações estipuladas. A coluna de lavagem apresenta as mesmas características de construção das colunas de extração e de reextração, apenas operando em aproximadamente 4 estádios.

Características de Operação da Coluna de Lavagem

Vazão de entrada de FO = 52,25 l/h

Concentração média = 135 g U/l

Número aproximado de estádios = 4

Vazão de entrada de FA = 5,2 l/h

Relação de volumes (FO:FA = 10:1).

Concentração de U na FO de saída = 110-115 g U/l.

Concentração de U na FA de saída = 220-225 g U/l.

C. Coluna de Reextração (1, 2)

A reextração tem por finalidade transferir o urânio contido na FO lavada, para uma FA e recuperar o solvente utilizado como fase orgânica, o qual será usado novamente na extração após receber o tratamento adequado e ser colocado na proporção certa solvente-diluente. A reextração pode ser efetuada à temperatura ambiente ou em temperatura mais elevada. Um aquecimento das fases na coluna pulsada de reextração, com o mesmo número de estádios, torna possível alcançar, sem dificuldades, concentrações mais elevadas de U na fase aquosa de saída, aumentando assim o rendimento da coluna. Por outro lado, a elevação da temperatura acentua a decomposição do TBP, o que eventualmente poderá provocar um teor de fósforo mais elevado no produto final. A quase totalidade das grandes refinarias de urânio operam com temperatura superior à do ambiente, apesar do inconveniente apontado anteriormente.

Características de Operação da Coluna de Reextração.

Vazão de entrada de FO = 52,25 l/h.

Concentração média da FO = 110-115 g U/l.

Número aproximado de estádios = 6

Vazão de entrada da FA: a frio = 80,9 l/h.

a quente = 60,5 l/h.

Relação de volumes : a frio = FO:FA = 1:1,55

a quente = FO:FA = 1:1,15

Concentração de U na FO de saída = 0,05-0,20 g U/l.

Concentração de U na FA de saída = a frio = 75 g U/l -
(máximo, na temperatura ambiente).
a quente (58-60°C) =
100 g/l.

Observação: A frio = temperatura de 20 a 25°C.

A quente = temperatura de 55 a 60°C.

A solução final de saída da coluna de reextração é o nitrato de urânio nuclearmente puro com a concentração de 73-100 g U/l e pH 1,8-2,0, que é encaminhado para o setor de precipitação do DUA.

D. Recuperação do Solvente⁽¹⁾

A perda de solventes nas três colunas é de aproximadamente 0,5%. O contato prolongado e repetido da mistura TBP-varsol, com as soluções nítricas, provoca uma certa decomposição do TBP. O varsol também apresenta a instabilidade dos diluentes orgânicos, sendo a mesma geralmente atribuída à presença de compostos aromáticos, naftênicos e olefínicos.

A purificação do solvente utilizado na instalação piloto da DEQ, envolve um tratamento em duas etapas. Primeiramente, a mistura solvente-diluente é lavada com uma solução de carbonato de sódio contendo 35 g de Na_2CO_3 /l em um misturador-decantador com fluxo contínuo de solvente para retirar o urânio residual. Em seguida o solvente sai do primeiro misturador-decantador, entrando em outro onde é lavado com ácido nítrico 1 M para neutralizar a alcalinidade adquirida no primeiro misturador-decantador. A operação é realizada continuamente e as soluções alcalina e ácida são renovadas periodicamente. O solvente

recuperado (TBP-varsol) volta ao depósito de alimentação da coluna de extração, para ter os volumes de seus componentes ajustados.

A finalidade da recuperação do solvente é a de eliminar os produtos de degradação, como o fosfato de n-dibutila (DBP) e deixar a mistura pronta para ser novamente utilizada na instalação piloto de extração por solventes.

I.2.3. Setor III - Precipitação de Diuranato de Amônio ⁽²⁾

O DUA é o produto final das operações de purificação de urânio na instalação piloto da Divisão de Engenharia Química. Nesta precipitação utiliza-se o processo descontínuo do tipo batelada, onde o agente precipitante adicionado à solução de NU nuclearmente puro é o NH_3 .

Efetua-se a operação em um reator químico de aço inoxidável ⁽⁶⁾ semelhante ao utilizado no Setor I - Digestão Ácida, possuindo os mesmos acessórios, sendo entretanto de maior capacidade.

Carrega-se o reator com 500 litros de solução de nitrato de urânio nuclearmente puro, em seguida, inicia-se a agitação da solução e eleva-se a temperatura até 55°C . Neste ponto, começa-se a injeção de NH_3 até que o pH inicial da solução no reator (1,8-2,0) atinja o valor 7, ocasião em que é desligada automaticamente a introdução de gás. O tempo de reação é de aproximadamente 30 minutos, com um consumo em torno de $248 \text{ l NH}_3/\text{kg}$ de DUA obtido, dependendo do pH de entrada.

A reação entre o $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ e o NH_3 é exotérmica, portanto é necessário aquecimento somente no início da precipitação, sendo

então desligada a fonte de aquecimento, prosseguindo normalmente o aumento de temperatura até cêrca de 70-75°C quando a reação é completada. O pH final da reação atinge um valor ao redor de 8,5 após homogenização final do produto. Obtêm-se então, um diuranato de amônio que é submetido à filtração a vácuo em filtro de aço inoxidável e lavagem com uma solução contendo 0,5 g NH_4NO_3 /l. Em seguida coloca-se o DUA filtrado em bandejas de aço inoxidável e procede-se a secagem a 120-150°C por um período de 24-30 horas. Armazena-se o produto sêco em recipientes apropriados para estocagem e transporte para a Divisão de Metalurgia Nuclear do I.E.A. (ou D.F.M.R.) para ser posteriormente utilizado na preparação de UO_2 cerâmico.

A Figura 1 mostra, esquemáticamente, as fases essenciais do processo utilizado na instalação pilôto da DEQ do Instituto de Energia Atômica.

I.3. ESQUEMA DE PURIFICAÇÃO DE URÂNIO

Os processos usuais de purificação de U envolvem as fases apresentadas na Figura 2. A preparação de um composto de urânio de elevada pureza e a posterior transformação dêste intermediário no produto final desejado, podem ser observadas claramente. A digestão ácida fornece as soluções de nitrato de uranilo que seguem para as ramificações de troca iônica, para o equipamento de extração (baterias de misturadores-decantadores ou colunas pulsadas), sendo que êste último processo também poderá fornecer soluções de NU para ser empregado na tecnologia da desnitração, utilizada em grandes instalações com possibilidades de recuperação do ácido nítrico. A partir do NU de elevada pureza o processo segue seu caminho normal até a obtenção do UO_2 , do U metálico, do UF_4 ou do UF_6 .

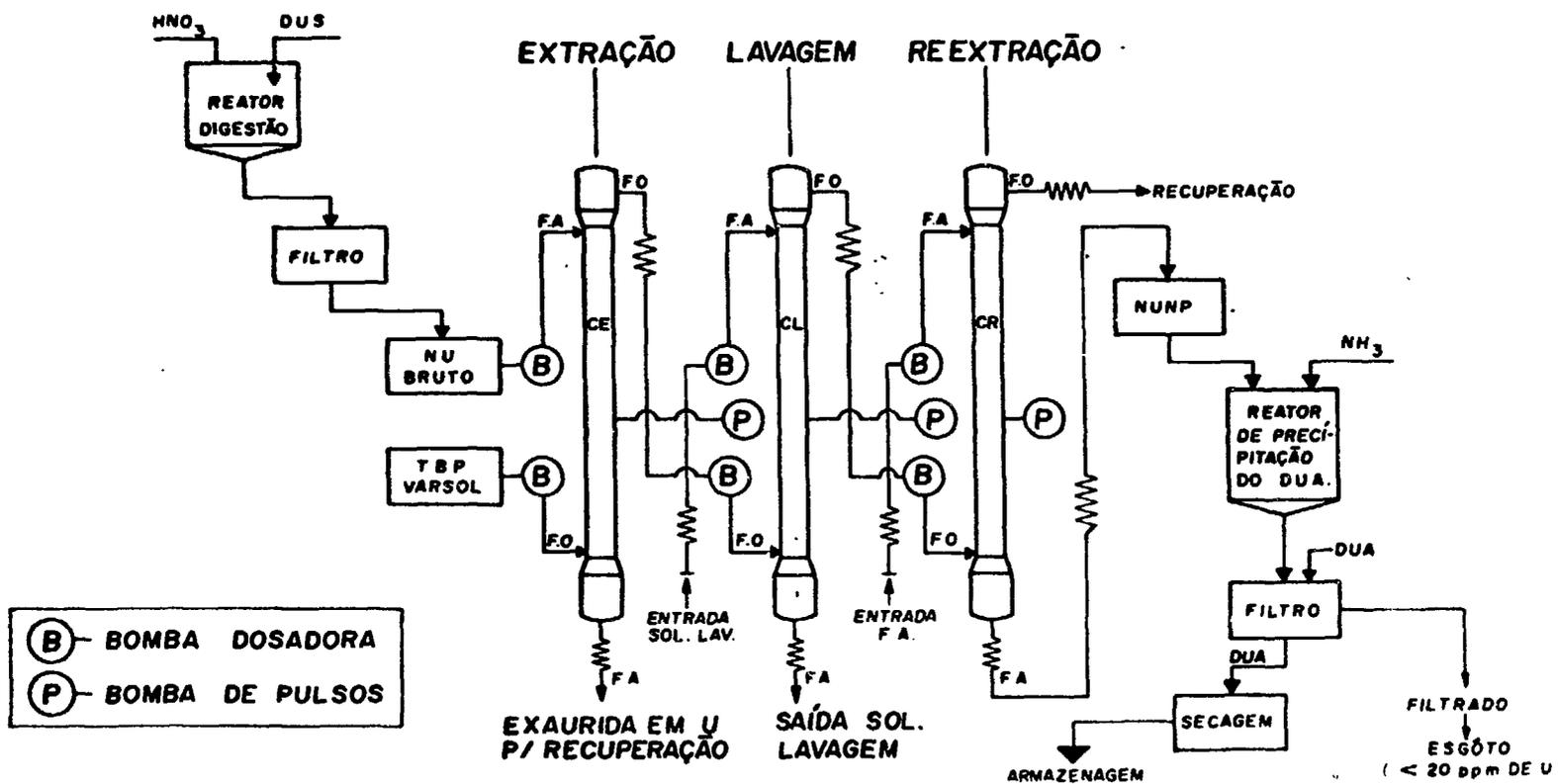


FIGURA 1 - Representação esquemática da instalação piloto de extração por solventes na D.E.Q.

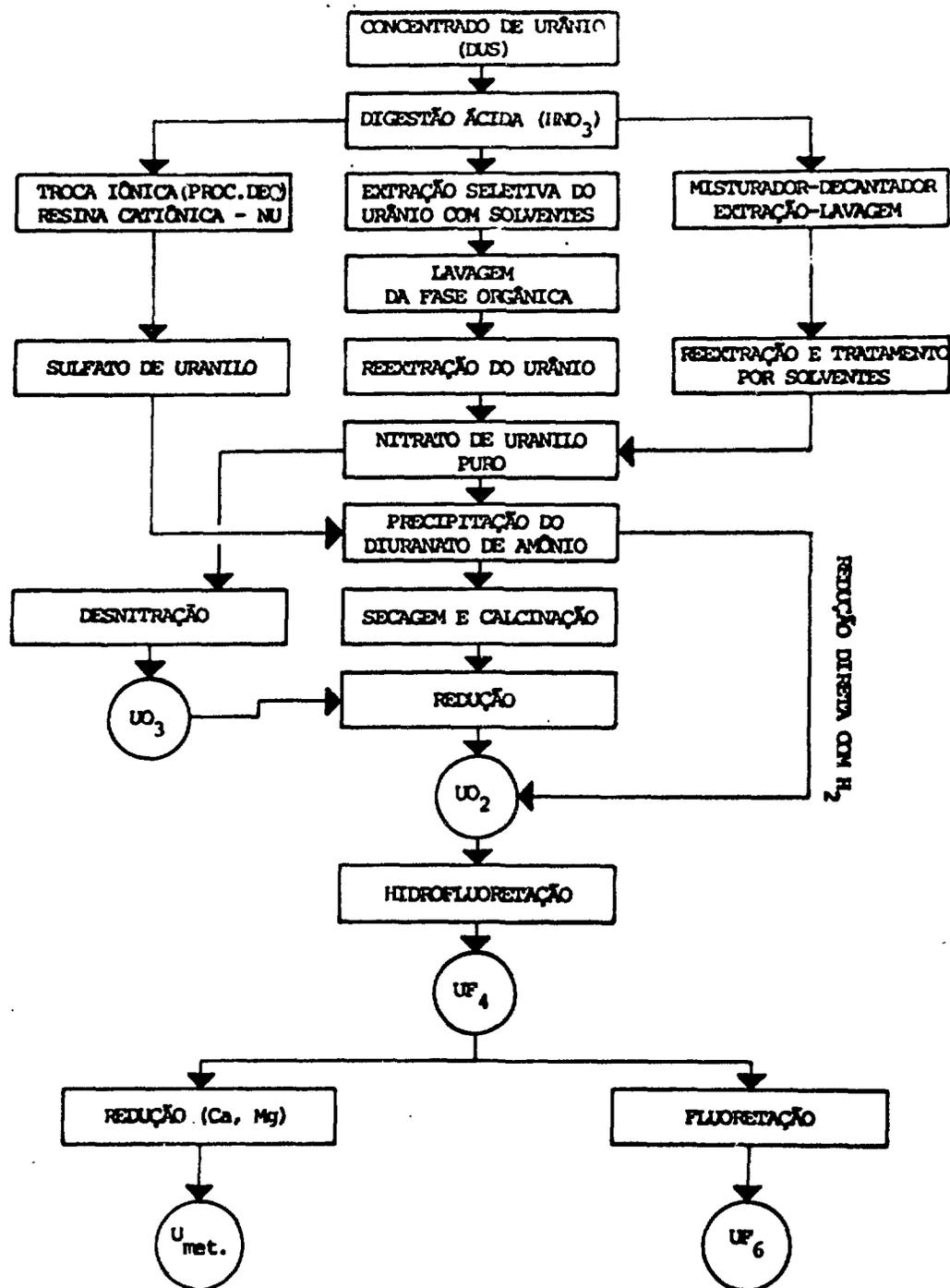


FIGURA 2 - Fases principais dos processos de fabricação de urânio e seus compostos nuclearmente puros.

Capítulo II

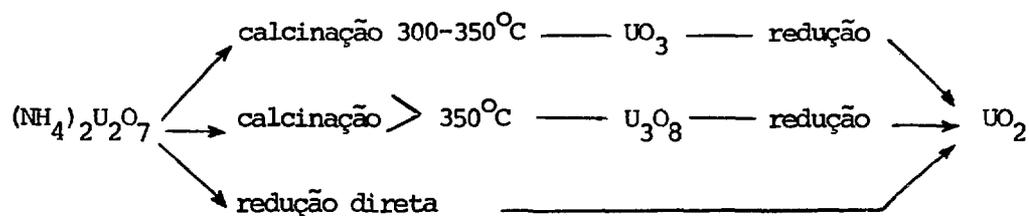
DIURANATO DE AMÔNIO E SUAS APLICAÇÕES NA FABRICAÇÃO DO UO_2

II.1. INTRODUÇÃO

A finalidade da precipitação do DUA é a de recuperar, praticamente sem perdas, sob condições operacionais bem determinadas, o urânio das soluções de nitrato de urânio puro. Utilizando-se as soluções de NU nuclearmente puro, obtidas na linha de purificação de U via extração por solventes, da instalação piloto da DEQ, procurou-se obter DUA precipitado de modo contínuo e reprodutível, com características satisfatórias para a obtenção posterior de UO_2 de grau cerâmico.

Existem vários materiais de partida para a obtenção do UO_2 . Dentre eles destacam-se o diuranato de amônio, o peróxido de urânio, o nitrato de urânio (hexahidratado), o urânio metálico, e o hidreto de urânio. As usinas que operam com a linha do DUA, por ser este o material de grau cerâmico mais elevado^{(27)*}, processam-no de 3 maneiras diferentes:

(27)* DUA de grau cerâmico elevado é o que fornece um dióxido de urânio final com densidade próxima à teórica, sem que seja necessário recorrer às operações de beneficiamento do UO_2 anteriores a sinterização pela adição de substâncias "ativadoras". Os²ativadores TiO_2 , Nb_2O_5 , V_2O_5 , são substâncias que exercem efeito favorável sobre as propriedades do UO_2 , especialmente, do ponto de vista da produção de sinter desse óxido.

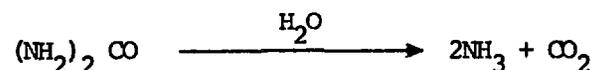


O diuranato de amônio, precipitado de acordo com as condições estabelecidas pela literatura, apresenta algumas vantagens sobre os demais materiais de partida utilizados na preparação do dióxido de urânio. Ele permite, pelas qualidades que apresenta, desprendimento de gases não corrosivos durante sua decomposição térmica (calcinação e/ou redução) e uma densidade no produto final (UO_2) próxima da teórica, sem recorrer ao processo de ativação da sinterização pela adição de produtos com essa finalidade.

Como consideração final, ainda quanto à escolha de DUA para a preparação de UO_2 , ressalta-se que não há outra alternativa no caso de instalações de pequeno porte. Estas devem ter o diuranato de amônio como produto final, levando em conta fatores de ordem econômica.

II.2. PREPARAÇÃO DO DIURANATO DE AMÔNIO

Prepara-se o diuranato de amônio, geralmente, pela adição de hidróxido de amônio, amoníaco gasoso ou uréia à solução de nitrato de urânio. O urânio precipita por elevação do pH da solução, o precipitado mostrando uma coloração que vai do amarelo ao alaranjado e com uma composição estequiométrica mal definida^(27, 28). O agente precipitante utilizado pode ser o hidróxido de amônio diluído^(27, 29, 30, 31, 32), ou concentrado^(29, 33, 34, 35, 36), amoníaco gasoso diluído com ar^(25, 37, 38, 39) ou não⁽³⁸⁾; uma outra técnica usa a hidrólise da uréia:



para a precipitação do DUA (40, 41).

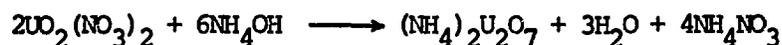
Os países Anglo Saxões, como por exemplo os Estados Unidos da América e a Inglaterra, abandonaram a linha de produção do DUA por motivos econômicos, passando a utilizar o processo de desnitração, dada a possibilidade de recuperar o ácido nítrico utilizado e eliminar a operação de precipitação do DUA, indo diretamente ao UO_3 . No entanto, os latinos, a exemplo da França e da Espanha, continuam fabricando o DUA pelo processo convencional. A França produz aproximadamente 2000 toneladas por ano, produção elevada, provavelmente em decorrência dos primeiros reatores de potência utilizados naquele país, que operam com urânio metálico.

A tecnologia da precipitação do DUA é um assunto controvertido, pois a maneira de obtê-lo varia de uma instalação para outra. Utiliza-se o processo contínuo ou descontínuo para a sua obtenção, com um ou dois reatores químicos em série. Na Refinaria Francêsa de Bouchet⁽¹⁾, recentemente fechada, a precipitação era efetuada com hidróxido de amônio, em processo contínuo de dois estádios. Em Malvesi⁽¹⁾, ainda na França, a precipitação é feita com NH_3 num único estádio contínuo. Na Nuken-Degussa (Alemanha), se faz por processo descontínuo, com amoníaco gasoso diluído com ar na proporção de 1 para 5. No Canadá a precipitação é realizada com hidróxido de amônio concentrado.

II.2.1. Precipitação do DUA a partir de Soluções de Nitrato de Uranilo .

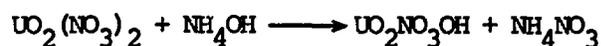
Vários mecanismos tentam explicar a formação do DUA a partir das soluções de nitrato de urânio. Vuillemeijer⁽³⁴⁾ apresenta a seguinte reação esquemática para explicar as fases de precipitação:

Reação global

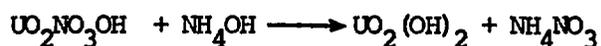


Etapas

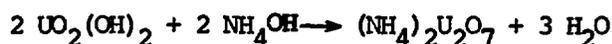
a) Formação de um nitrato básico de urânio



b) Precipitação do hidróxido de urânio



c) Formação do DUA



De acordo com Deptula⁽⁴²⁾, a química do diuranato de amônio não tem sido suficientemente esclarecida como a dos uranatos de sódio e de potássio. A fórmula aproximada do DUA, $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$, foi inicialmente comunicada por Arfversson⁽⁴³⁾.

O DUA pode precipitar na forma de um sal hidratado, difícil de filtrar, apresentando-se sob a forma de massa pastosa. Para conseguí-lo, de modo a sobrepujar esta dificuldade, torna-se necessário definir as condições de precipitação que assegurem uma característica de filtrabilidade satisfatória. A condição para se obter um DUA de boa filtrabilidade depende dos parâmetros envolvidos durante a precipitação,

quer se trate de precipitação descontínua ou contínua (v.g. concentração dos reagentes, temperatura da precipitação, pH da precipitação e velocidade de adição dos reagentes).

II.2.2. Precipitação Descontínua do DUA

Efetua-se a precipitação descontínua do DUA em equipamento convencional (reator químico), do tipo batelada, onde são admitidas as duas soluções (de nitrato de urânio e de hidróxido de amônio) ou a solução (nitrato de urânio) e o gás (NH_3), com temperatura controlada, até a formação do diuranato de amônio após um certo período de tempo.

a) Precipitação com hidróxido de amônio

Da literatura consultada verifica-se que utilizando este tipo de agente precipitante, deve-se levar em consideração os fatores relatados a seguir e que são antagônicos sob alguns aspectos:

- Gentile e Lister^(32, 35) utilizaram como agente precipitante o hidróxido de amônio 2,6 M para nitrato de urânio 100 g U/l, resultando como produto final um DUA que após as operações subsequentes deu um produto sinterizado (UO_2) de densidade final elevada. Esses autores deram preferência à adição de hidróxido de amônio sobre o nitrato de urânio, porque caso contrário, obtinha-se um DUA de difícil secagem e muito duro.

- Watson⁽³³⁾, Runnals⁽³⁶⁾ e Bourns⁽⁴⁴⁾ usaram hidróxido de amônio concentrado 13 M sobre uma solução de nitrato de urânio 300 g U/l e obtiveram uma densidade elevada no produto final (UO_2), porém o DUA formado apresentou-se com uma filtra

bilidade menos favorável do que aquele obtido com uma solução de urânio diluída.

- Watson⁽³³⁾ e Bourns⁽⁴⁴⁾ observaram, de uma maneira geral, que entre as concentrações de 2,6 a 13 M do agente precipitante e concentrações de 200 a 300 g U/l da solução de urânio precipitado por processo descontínuo, a densidade final do UO_2 aumentava com o aumento da concentração do hidróxido de amônio. Estes mesmos autores concluíram que um aumento na temperatura de precipitação de 20 a 60°C, provoca igualmente uma elevação na densidade do produto final (UO_2). Não puderam, entretanto, confirmar satisfatoriamente este fato em virtude da baixa reprodutibilidade apresentada nas experiências realizadas, mas ficou patente a melhor filtrabilidade quando nas proximidades de 60°C.

- Bourns⁽⁴⁴⁾ precipitou o DUA adicionando rapidamente hidróxido de amônio concentrado (13 M) sobre o nitrato de urânio, obtendo partículas finas e finalmente um UO_2 com densidade mais elevada após a sinterização.

- Ainscough⁽⁴⁵⁾ informou que pouca ou nenhuma relação foi encontrada entre as condições de precipitação do DUA e as densidades dos compactados, sendo de opinião que variações incontroladas na moagem ou na prensagem do compactado, apresentam maior influência do que qualquer efeito por causa das diferenças entre os pós.

b) Precipitação com amoníaco gasoso (NH_3)

Usando-se o NH_3 como agente precipitante, conside -

ram-se os mesmos fatores descritos no item anterior (a), observando-se apenas as divergências verificadas com relação à aplicação dos dois precipitantes:

- Os resultados obtidos pela precipitação com NH_3 são mais facilmente reprodutíveis do que os obtidos com NH_4OH ⁽²⁷⁾, provavelmente porque as características do DUA precipitado com o gás pouco dependem das condições de precipitação.
- Soluções de nitrato de urânio com até 100 g U/l e precipitadas com amoníaco gasoso, produzem um DUA que após transformação resulta num UO_2 sinterizado de densidade elevada (33, 44).
- A filtrabilidade do diuranato de amônio precipitado com NH_3 , independe da concentração das soluções de nitrato de urânio⁽³⁷⁾.
- Pode-se diluir o NH_3 com ar para a precipitação do DUA⁽¹⁾.
- Verificou-se que a densidade do UO_2 obtido de um diuranato de amônio preparado a partir da precipitação de nitrato de urânio com NH_3 , independe da temperatura de precipitação^(33,44).
- Observou-se que à medida que a temperatura de precipitação era elevada, o DUA formado apresentava uma granulação mais grossa⁽³⁹⁾.

As poucas observações encontradas na literatura cor

rente não permitem a que se chegue a uma conclusão sobre a existência de maiores vantagens do uso de NH_3 como precipitante na obtenção do diuranato de amônio a partir de soluções de nitrato de uranilo.

II.2.3. Precipitação Contínua do DUA com NH_4OH

O interesse em efetuar-se continuamente a operação de precipitação do diuranato de amônio reside no fato que, operando-se desta forma, tem-se uma economia de processo mais favorável do que aquela obtida na precipitação descontínua. Operando-se continuamente haverá maior segurança na realização da precipitação; utiliza-se menor volume útil do reator químico com as vantagens inerentes ao menor custo do equipamento, aliados ao menor custo operacional e de manutenção.

Geralmente, a precipitação contínua do diuranato de amônio é feita por intermédio do bombeamento ininterrupto das soluções de nitrato de uranilo (pré-aquecidas) e hidróxido de amônio diretamente dentro do tanque de precipitação, com agitação vigorosa para manter em suspensão o precipitado em formação. Recolhe-se o material transbordante em um segundo tanque de condicionamento onde o pH final da suspensão é ajustado pela adição de um excesso de NH_4OH , sob agitação, de onde, finalmente, é drenada para um filtro. O pH no recipiente de precipitação é medido continuamente e mantido no valor desejado, por intermédio do ajuste da vazão de alimentação da solução de NH_4OH . Mantém-se constante ^(29, 30, 33) a concentração do nitrato de uranilo na solução de alimentação. Normalmente, a reação contínua do DUA pode ser feita em um reator químico (1 estágio) ou em dois reatores (2 estágios) em série. A maneira de precipitação, às vezes descrita na literatura ^(29, 30, 33), na realidade não corresponde a dois estágios verdadeiros.

As investigações realizadas por alguns pesquisadores com relação à precipitação contínua do DUA, considerando-se os mesmos parâmetros da precipitação descontínua, mostraram que o único fator que influiu apreciavelmente sobre as características de filtrabilidade e sobre a densidade final do UO_2 , era o pH final da precipitação. No entanto, as conclusões apresentadas em relação a esse parâmetro diferem de um trabalho para outro. Yatabe e Watson⁽²⁹⁾ afirmam que o pH final da precipitação com um valor considerado como ótimo está compreendido entre 7 e 8. Vuillemy⁽³⁴⁾, em suas experiências de precipitação contínua de DUA, com um e dois estádios, manteve um pH final ao redor de 9. Curtis⁽³⁰⁾, usando NH_4OH diluído (2 M) no estudo relativo às condições de filtrabilidade do diuranato de amônio, para o processamento do ^{233}U a partir de soluções de nitrato de urânio até o UO_3 , manteve o pH de precipitação em $5,0 \pm 1$ sendo este precipitado lavado no próprio filtro com uma solução de NH_4OH 0,2 M, de modo a garantir um pH maior do que 7 nas águas de lavagem.

Verifica-se, dos vários trabalhos consultados, que a influência do pH de precipitação do DUA pelo processo contínuo sobre a densidade final do dióxido de urânio (densidade teórica = $10,96 \text{ g/cm}^3$) é decisiva. Quando se faz a precipitação do diuranato de amônio na faixa de pH 2,5 - 4,0, dele se produz um UO_2 com densidade final que diminui com o aumento de pH; com pH entre 4 e 5, a densidade do UO_2 passa por um valor mínimo de 8 g/cm^3 ; entre 5 e 6,5, verifica-se um aumento brusco na densidade que se mantém, entretanto, independente do pH, quando este último ultrapassa o valor 7⁽²⁷⁾. Da revisão bibliográfica citada foi possível concluir que atualmente, o método de precipitação contínua do DUA é o mais utilizado, o processo descontínuo tendo apenas um valor histórico⁽¹⁾. Além disso, a precipitação contínua prescinde da

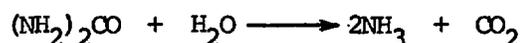
adição de um excesso de hidróxido de amônio, o qual é necessário e im prescindível na obtenção do diuranato de amônio para a preparação do UO_2 de grau cerâmico ^{(46)*} elevado por processo descontínuo ⁽²⁷⁾.

II.2.4. Precipitação Contínua do DUA com NH_3

Não foram feitos maiores comentários sôbre a precipitação contínua do DUA com NH_3 , porque na consulta à literatura, encontrou-se apenas uma única citação de processo contínuo utilizando gás. Este é o processo utilizado em Malvesi na França ⁽¹⁾, onde o nitrato de urânio com 100 g U/l, pré-aquecido a $60^{\circ}C$ é precipitado com grande excesso de amoníaco gasoso (sem diluição com ar), num estágio apenas, em contínua. A suspensão de DUA contendo 0,4 - 0,5 M de álcali livre, alimenta diretamente filtros contínuos rotativos. O precipitado não é lavado.

II.2.5. Precipitação Homogênea do DUA

Neste tipo de precipitação utiliza-se a uréia como agente precipitante ^(40, 41, 47). A uréia apresenta os requisitos necessários para este tipo de precipitação, a saber: precipitação lenta, fãcil contrôle de pH e decomposição hidrolítica de uma maneira satisfatôria em NH_3 e CO_2 , conforme a reação ⁽⁴⁸⁾.



(46)* Apesar da palavra "cerâmica" ter associação com o ramo da indústria que tem este nome, seu significado estendeu-se e agora quase que inclui todos os corpos não metálicos, policristalinos ou amorfos, fabricados por compactação e aquecimento a uma temperatura suficientemente elevada para convertê-los em corpos densos sem que ocorra fusão.

A uréia é o reagente ideal para processo hidrolítico sendo completamente solúvel em água, de fácil controle da taxa de hidrólise e de reação rápida a 90-100°C. A hidrólise pode ser rapidamente interrompida no pH desejado, resfriando-se os reagentes à temperatura inferior à da hidrólise (< 90°C). O amoníaco proveniente da hidrólise provoca um aumento lento do pH, acarretando uma precipitação progressiva do diuranato de amônio. O precipitado é facilmente filtrável.

Esse tipo de precipitação é utilizado pela AB Atomenergi (Suécia), na linha de fabricação de óxido de urânio (UO₃) e urânio metálico.

II.3. PUREZA NUCLEAR E CARACTERÍSTICAS DO DUA PARA FABRICAÇÃO DO UO₂

Não existe uma definição internacionalmente caracterizada para o termo "nuclearmente puro", porém desde que um material nuclear, como no presente caso o diuranato de amônio, apresente uma pureza que satisfaça às exigências específicas para sua transformação posterior em combustível nuclear, pode-se dizer que o mesmo é nuclearmente puro⁽⁴⁹⁾.

As especificações são dirigidas no sentido da descontaminação de alguns elementos, levando-se em conta o destino que será dado ao urânio produzido. A presença de elementos contaminantes de secção de choque elevada para captura de nêutrons térmicos, somente pode ser tolerada em pequeníssima quantidade. Pode ainda ocorrer que a secção de choque do elemento em questão não seja elevada, porém, a quantidade de elementos que constituem as impurezas podem ultrapassar um limite a partir do qual a absorção de nêutrons já é significativa, apesar daquela secção de choque ser relativamente baixa.

II.4. PRODUÇÃO DE DUA NA DEQ

A D.E.Q. prepara dois tipos de DUA:

- a) DUA obtido via sulfato de uranilo, proveniente do processo de troca iônica;
- b) DUA obtido via nitrato de uranilo, proveniente do processo de extração por solventes.

No primeiro caso o DUA é obtido por processo descontínuo ou contínuo, a partir de soluções nuclearmente puras de sulfato de uranilo obtidas na instalação piloto de troca iônica⁽⁶⁾. Esta instalação funcionou até março de 1970, tendo sido estudados todos os parâmetros de operação relativos à produção de diuranato de amônio^(6,7), denominados DUAS. Durante o período de funcionamento da instalação de troca iônica foram produzidos 1579 kg de DUAS.

No segundo caso, ou seja, no DUA obtida via nitrato de uranilo, proveniente do processo de extração por solventes, denominados DUAN, a precipitação é feita por processo descontínuo em batelada. No momento estão sendo executadas modificações neste tipo de precipitação (descontínua), visando-se à obtenção de um diuranato de amônio conveniente para a preparação de UO_3 para aproveitamento na obtenção de UF_4 , conforme projeto em execução na DEQ. Até o presente foram preparados 6500 kg de DUAN.

Apresenta-se, neste trabalho, um terceiro tipo de diuranato de amônio, cujo estudo foi realizado também na Divisão de Engenharia Química com a finalidade de substituir o atual DUAN (processo descontínuo em batelada). Empregou-se no estudo efetuado o método de precipitação contínua de diuranato de amônio, denominado DUAA, utilizando-se como agen

te precipitante soluções diluídas de hidróxido de amônio e NH_3 gasoso. O procedimento empregado, assim como os resultados obtidos com esse tipo de diuranato serão discutidos na parte experimental e na discussão desta dissertação.

Esta dissertação é uma contribuição dada no sentido da apresentação de um processo contínuo de precipitação de DUA, mais conveniente e atualizado, para a transformação das soluções de nitrato de urânio claramente puro, com melhor rendimento de produção do que o conseguido atualmente na Divisão de Engenharia Química.

II.5. CONSIDERAÇÕES SOBRE A SINTERIZAÇÃO DO UO_2 OBTIDO A PARTIR DO DUA

De acôrdo com a literatura, existem observações que permitem estabelecer uma correlação entre a densidade final do dióxido de urânio sinterizado e suas outras propriedades ou mesmo do sal de urânio original (DUA), a partir do qual, por redução, obtém-se o pó de UO_2 (27). Estas observações traduzem-se por uma série de informações que são fornecidas pelos diversos trabalhos existentes. Dentre elas destacam-se :

- As propriedades finais do UO_2 , a saber: superfície específica, tamanho médio de partícula e densidade solta e batida, dependem das condições de precipitação do material de partida (DUA) (33, 47, 50, 51, 52, 53, 54, 55).
- A precipitação contínua do DUA com NH_4OH produz um dióxido de urânio que pode ser sinterizado, alcançando uma densidade superior a 10 g/cm^3 (29,33).
- A sinterização dos pós de UO_2 pode ser prevista pelos valo

res da superfície específica do pó^(53, 56).

- Somente um DUA com densidade batida* inferior a $1,4 \text{ g/cm}^3$, fornecerá um UO_2 sinterizado de densidade maior do que 10 g/cm^3 (27, 44).
- O pH da precipitação contínua do DUA com NH_4OH é o principal fator que influi, de forma apreciável, sobre as características de filtração do DUA formado e sobre a densidade final do UO_2 sinterizado^(33, 57). Este pH da mistura é medido na saída do reator químico.
- Um pó de UO_2 , com diâmetro de partícula de 1 micron ou menos, pode ser sinterizado rapidamente obtendo-se óxidos de densidades superiores a 95% do valor teórico ($10,96 \text{ g/cm}^3$)⁽⁵⁷⁾.
- A preparação do diuranato de amônio por processo contínuo com NH_4OH oferece alguma vantagem para a produção econômica de elementos combustíveis (UO_2), a prensagem do UO_2 podendo ser feita a frio, sem aglomerantes orgânicos⁽³⁶⁾.

As informações apontadas serviram como ponto de partida para a parte experimental desta dissertação, na qual foram preparadas cerca de 50 partidas de DUA, cada uma com aproximadamente 150 g, por processo contínuo com 1 e 2 estádios, usando NH_4OH e NH_3 para precipitar o urânio.

* Não existe um procedimento internacionalmente aceito para a determinação de densidade batida. Em linhas gerais, para esta determinação, deixa-se cair um cilindro contendo o material, cuja densidade deseja-se determinar, de uma certa altura e por um determinado número de vezes. A densidade é calculada a partir do peso da amostra e do volume que esta ocupa no cilindro.

nio de uma solução de nitrato de urânio nuclearmente puro obtida na instalação piloto de purificação de urânio por extração por solventes com TBP-varsol em colunas pulsadas.

A título de ilustração mostra-se, na Figura 3, a representação das fases de preparação de um elemento combustível partindo de DUA para o conjunto Re-Suco⁽⁵⁸⁾, instalado na Universidade Federal de Pernambuco (Recife), conforme o processamento utilizado na Divisão de Metalurgia Nuclear do Instituto de Energia Atômica.

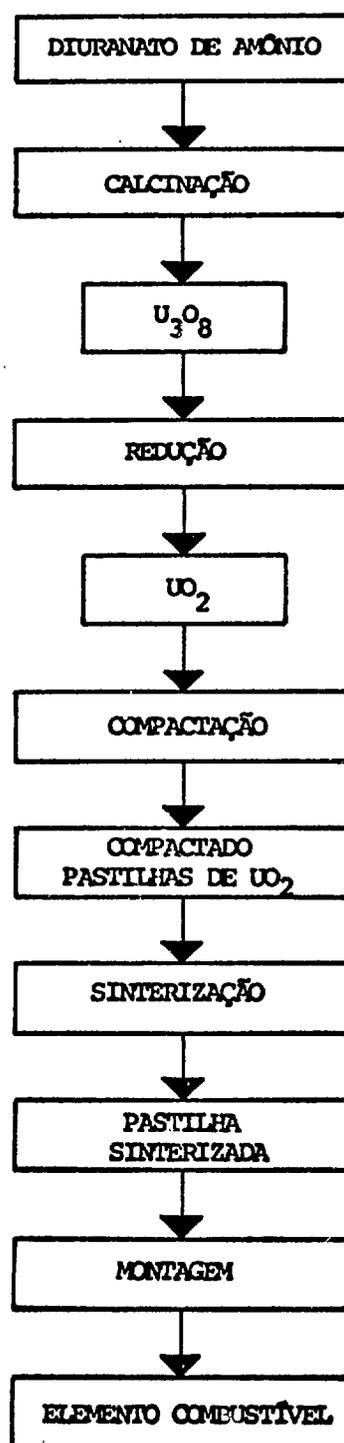


FIGURA 3 - Fases de preparação de elemento combustível para o conjunto Subcrítico Re-Suco⁽⁵⁸⁾

Capítulo III

TRABALHO EXPERIMENTAL

III.1. EQUIPAMENTO

- Banho termostático "Thermomix II", 115 V, 60 c, 750 W, escala máxima 100°C. Procedência B. Braun, Alemanha Ocidental.
- Reatores químicos de vidro com capacidade útil:
 - $R_1 = 450 \text{ ml}$
 - $R_2 = 680 \text{ ml}$
- Motores tipo RM-22, K.G. 110/115 V, providos de agitadores mecânicos e reguladores de velocidade. Procedência Janke Kunkel, Alemanha.
- Potenciômetros modelo E-396 e E-390 A. Procedência Metrohm, Suíça.
- Cronômetro Jaquet. Procedência Rene Graf, Suíça.
- Termômetros, -10 a +102°C, nº 9528. Procedência Arthur H. Thomas Company, USA.
- Lâmpadas infravermelhas, 120 V, 250 W. Procedência Philips do Brasil.
- Rotâmetros de aço inoxidável com capacidade 0,5-5 l/h.

- Cuba de vidro circular, capacidade 20 l.
- Recipiente de vidro, capacidade 4 l.
- Anteparos metálicos para a reflexão de calor.
- Filtro a vácuo de aço inoxidável com lona, diâmetro interno 98 mm, altura útil 145 mm.
- Kitasato, capacidade 2000 ml.
- Tubo manométrico em U com acessórios para indicação e regulação da pressão de gás (NH_3).
- Suportes, pinças, tubos de latex, garras e equipamentos de laboratório em geral.

III.2. REAGENTES

- Urânio

As soluções de urânio utilizadas foram obtidas na Divisão de Engenharia Química do I.E.A., provenientes da coluna de reextração da instalação piloto de extração por solventes.

- Solução de Nitrato de Urânio $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$

U	73-100	g/l
Si	200	ppm/U
P	11	ppm/U
Fe	4	ppm/U
Mo	2	ppm/U
pH	1,8-2,0	

(ppm = partes por milhão).

- Hidróxido de Amônio NH_4OH
Procedência Usina Colombina, São Paulo.
- Amoníaco gasoso NH_3
Em cilindros de 90 kg de NH_3 . Procedência Usina Colombina ,
São Paulo.
- EDTA (ácido etileno diamino tetracético)
Grau técnico. Procedência Dow Chemical Company, USA.

III.3. MÉTODOS ANALÍTICOS

- Urânio
O método baseia-se na calcinação direta do DUA a 900°C .
- Silício
Faz-se a determinação espectrofotométrica de silício em urânio por meio do complexo reduzido de ácido silico-molibdico, em fase orgânica composta de uma mistura de álcool amílico e acetato de etila, na proporção de 2 : 1. Faz-se a redução com solução de cloreto estanoso e a determinação espectrofotométrica é feita em $\lambda = 810 \text{ m}\mu$, utilizando-se como referência uma prova branca dos reagentes ⁽⁵⁹⁾ .
- Fósforo
O método usado para a determinação de microquantidades de fósforo em urânio envolve inicialmente extração com uma mistura de álcool amílico e acetato de butila. A seguir, utilizam-se métodos colorimétricos ⁽⁶⁰⁾ baseados principalmente no desenvolvimento da coloração azul do complexo de fósforo com molibdênio (azul de molibdênio). Utiliza-se o cloreto esta

noso⁽⁶¹⁾ como redutor.

- Molibdênio

O molibdênio foi determinado, espectrofotometricamente, pelo método da redução do molibdênio com cloreto estanoso em presença de sulfato ferroso como catalisador; o aparecimento da coloração de molibdênio pentavalente com tiocianato de amônio; a extração do complexo formado com o acetato de butila e a determinação espectrofotométrica do tiocianato de molibdênio⁽⁶²⁾.

- Ferro

O ferro é determinado aproveitando-se a coloração apresentada pelo complexo o-fenantrolina-ferrosa, após redução de Fe^{+++} a Fe^{++} , em meio clorídrico. A coloração vermelha intensifica-se em $pH = 2,5-3,0$, e a medida espectrofotométrica é feita em $\lambda = 515 m\mu$. Como solução de referência utiliza-se uma amostra sem a adição da o-fenantrolina. Desta mesma forma é feita a calibração utilizando-se soluções de cloreto de uranilo em concentração aproximada de 1 g/l e adição de soluções padrão de ferro em concentrações variadas, com um volume final de 25 ml⁽⁶³⁾.

- Boro

O método baseia-se na determinação espectrofotométrica de boro com extração de tetrafluorborato de monometiltionina em 1,2 dicloroetano⁽⁶⁴⁾.

III.4. ESTUDO DAS VARIÁVEIS EXPERIMENTAIS

Os dados experimentais resultaram de grupos de experiências de precipitação contínua de DUA, utilizando-se como reagentes soluções de nitrato de urânio, soluções de hidróxido de amônio e amoníaco gasoso. As operações de precipitação foram feitas em um e dois estádios.

Os parâmetros estudados no processo foram:

- Concentração das Soluções de Hidróxido de Amônio.
- Curva de Precipitação do DUA com Solução de NH_4OH , sistema nitrato de urânio.
- Vazões das Soluções de Alimentação.
- Temperatura de Precipitação.
- pH de Saída da Suspensão de DUA.
- Filtrabilidade do DUA formado.

III.4.1. Concentração das Soluções de NH_4OH .

Fez-se um estudo da concentração das soluções de hidróxido de amônio utilizadas no processo de precipitação contínua do DUA, objeto desta dissertação. Existiam duas alternativas, a saber: utilizar soluções de hidróxido de amônio concentrado ou então diluído. Optou-se pela segunda alternativa, tendo-se em vista as vantagens que a solução diluída apresenta frente à concentrada. Considerando-se os resultados obtidos por Curtis⁽³⁰⁾ que obteve DUA por processo contínuo utilizando solução de hidróxido de amônio diluído (2 M) e aplicando-se os conhecimentos práticos adquiridos na D.E.Q., resolveu-se utilizar soluções diluídas de NH_4OH . Com este procedimento foram evitados, principalmente,

- Entupimentos no ponto de alimentação (fundo do rea

tor químico) da solução de hidróxido de amônio concentrado, provocados pela precipitação localizada de DUA.

- Dificuldade no contróle das vazões (vazão baixa provocada pelo pequeno volume útil dos reatores).
- Filtrabilidade desfavorável do produto formado (33,36, 44)

Para que uma única concentração das soluções de hidróxido de amônio fôsse mantida constante no caso da precipitação em dois estádios (dois reatores químicos), seria necessário que a capacidade do segundo reator fôsse 3 a 4 vezes superior à do primeiro, e devido a este fato, por motivos de ordem prática, foram utilizadas concentrações diferentes para as soluções de hidróxido de amônio nas precipitações efetuadas em dois estádios, ou seja: NH_4OH 1,4 M e 2,4 M. Nas precipitações realizadas em um único estádio, a concentração foi a seguinte : NH_4OH 2,4 M.

III.4.2. Curvas de Precipitação do DUA com NH_4OH : Sistema Nitrato de Uranilo.

Para se ter uma idéia das quantidades de hidróxido de amônio que seriam consumidas durante a precipitação contínua do DUA, objeto do presente estudo, decidiu-se fazer esta verificação por meio da titulação do nitrato de uranilo em copo e de modo descontínuo. Visou-se a estabelecer com esta titulação os dados de partida relativos ao consumo das soluções de hidróxido de amônio nos reatores químicos, para posteriormente serem calculadas as vazões de alimentação, os tempos de re

sidência e observar a influência da concentração das soluções de NH_4OH utilizadas no processo.

Nesta operação, simulou-se uma precipitação em dois estádios, porém de maneira descontínua. Em primeiro lugar adicionou-se NH_4OH 1,26 M sobre a solução de nitrato de uranilo contida no copo, até que o pH da solução de nitrato de uranilo atingiu o valor 2,8. Neste ponto, interrompeu-se a adição da solução de NH_4OH 1,26 M e passou-se a adicionar solução de NH_4OH 2,46 M até pH = 6. Os resultados desta titulação encontram-se na Figura 4; na Figura 5 a curva representa o mesmo tipo de titulação para um único estádio, usando-se uma solução de NH_4OH 2,37 M e elevando o pH da solução original de nitrato de uranilo de 1,8 até 6. As titulações foram feitas em copo, com agitação constante, em temperatura ambiente e a adição lenta de NH_4OH .

As curvas mostram a variação do pH com o volume de solução de hidróxido de amônio. Até pH 2,5, o hidróxido de amônio adicionado é consumido na neutralização do ácido livre; em um pH aproximadamente de 4 verifica-se o início da precipitação do urânio e somente acima desta pH a precipitação é completa. Note-se que qualquer excesso de hidróxido de amônio a partir deste ponto eleva o pH para um valor superior a 6, resultando em dificuldades durante a filtração do DUA precipitado. Estas curvas estão de acordo com aquelas apresentadas por Curtis⁽³⁰⁾.

III.4.3. Vazões de Alimentação dos Reatores Químicos

Obtêm-se as vazões de alimentação do processo de precipitação aqui descrito, de duas maneiras diferentes: ou pelo cálculo. es

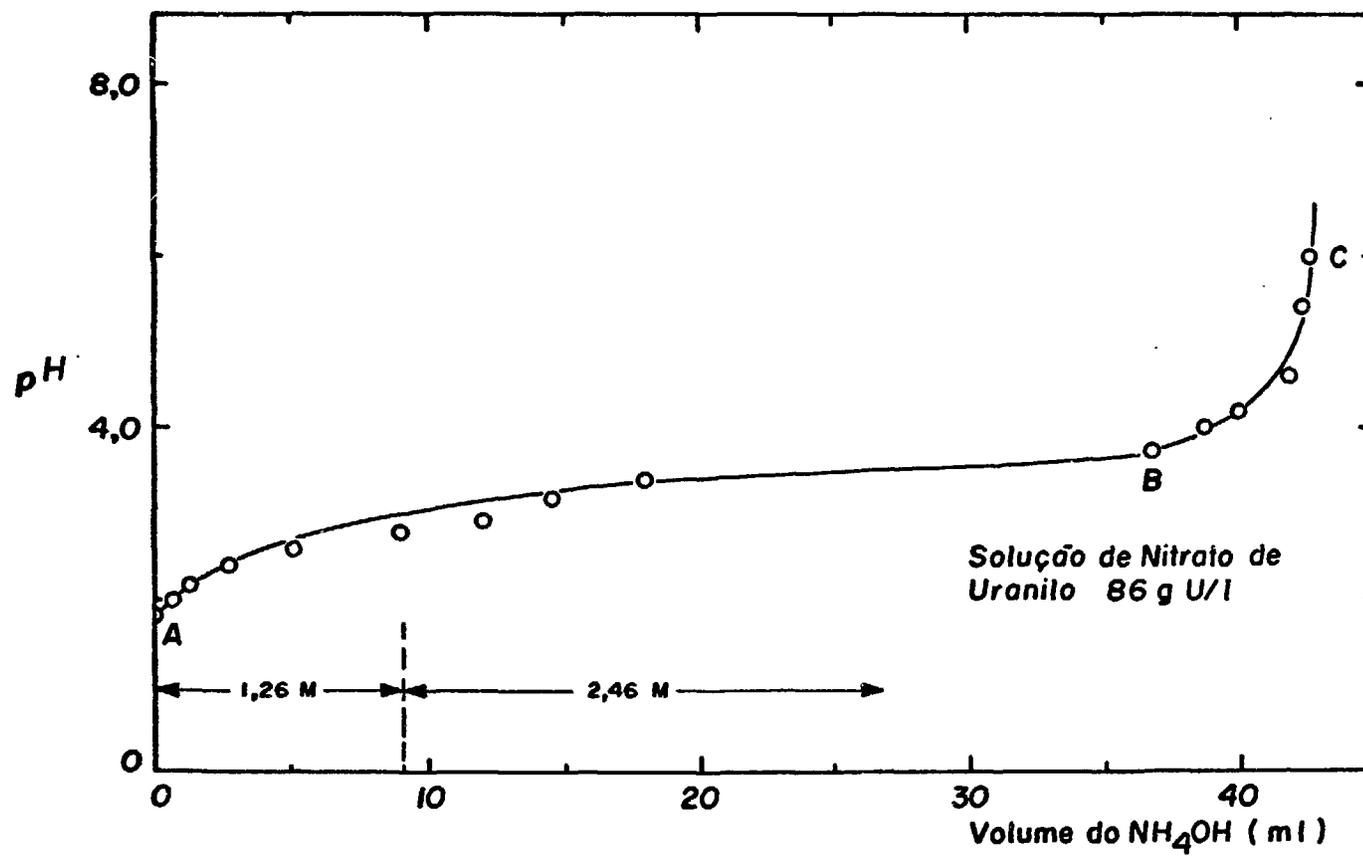


FIGURA 4 - Curva de titulação para o sistema nitrato de urânio NH_4OH (2 estádios)

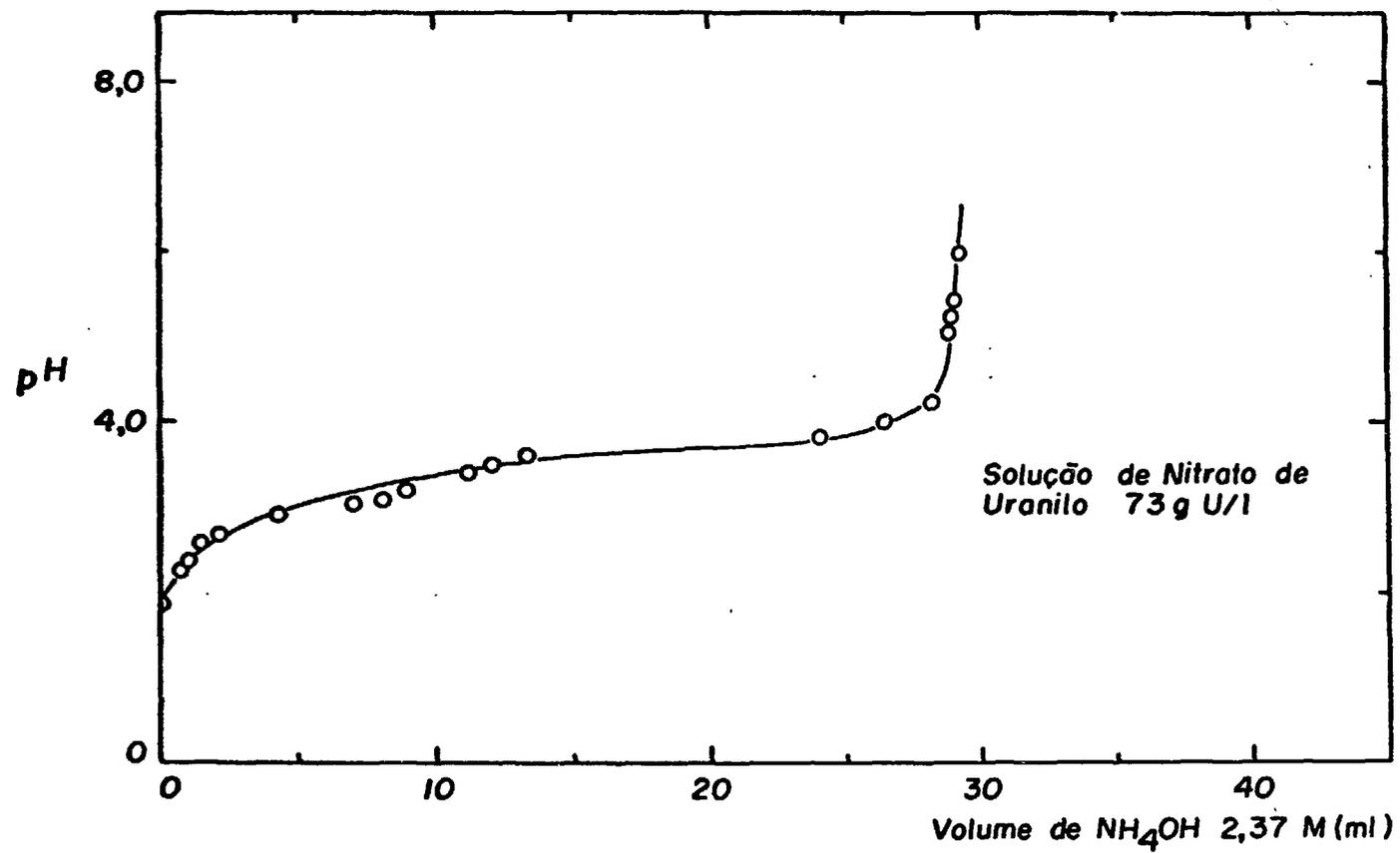


FIGURA 5 - Curva de titulação para o sistema nitrato de uranilo NH_4OH (1 estágio)

tequiométrica, segundo a equação da reação:



ou utilizando-se as curvas de titulação (Figuras 4 e 5). Pelo primeiro procedimento surgem alguns problemas que tornam difícil sua aplicação, quais sejam: a reação é teórica⁽³⁴⁾ e não houve uma comprovação real dela e, como a operação pode ser desenvolvida em dois estádios, são necessárias duas concentrações diferentes de hidróxido de amônio. Escolheu-se o segundo procedimento, evitando-se assim, as dificuldades apontadas no cálculo estequiométrico e conseguindo-se os consumos de hidróxido de amônio em função do aumento de pH, para um e dois estádios.

Mostra-se, adiante, um cálculo típico para uma instalação de precipitação de DUA por processo contínuo em dois estádios (nível de laboratório). Pensava-se inicialmente, na parte experimental, em elevar-se o pH da solução de nitrato de urânio (73 g U/l), com pH 1,8-2,0 (na alimentação do primeiro reator) até um pH = 3,5. No segundo reator, a solução entraria com pH 3,5 e sairia com pH = 6 (aproximadamente). Posteriormente, verificou-se que o pH de saída no primeiro reator deveria ser mais baixo, evitando-se assim a formação antecipada de precipitado após um determinado período de digestão dos reagentes ou ainda por um eventual descontrôle na manutenção do pH. Assim sendo, o pH de saída do primeiro reator foi reduzido para 2,8 por medida de segurança. Observe-se na Figura 6 uma representação esquemática para precipitação contínua de DUA em dois estádios no nível de laboratório, conforme o estudo efetuado até este ponto.

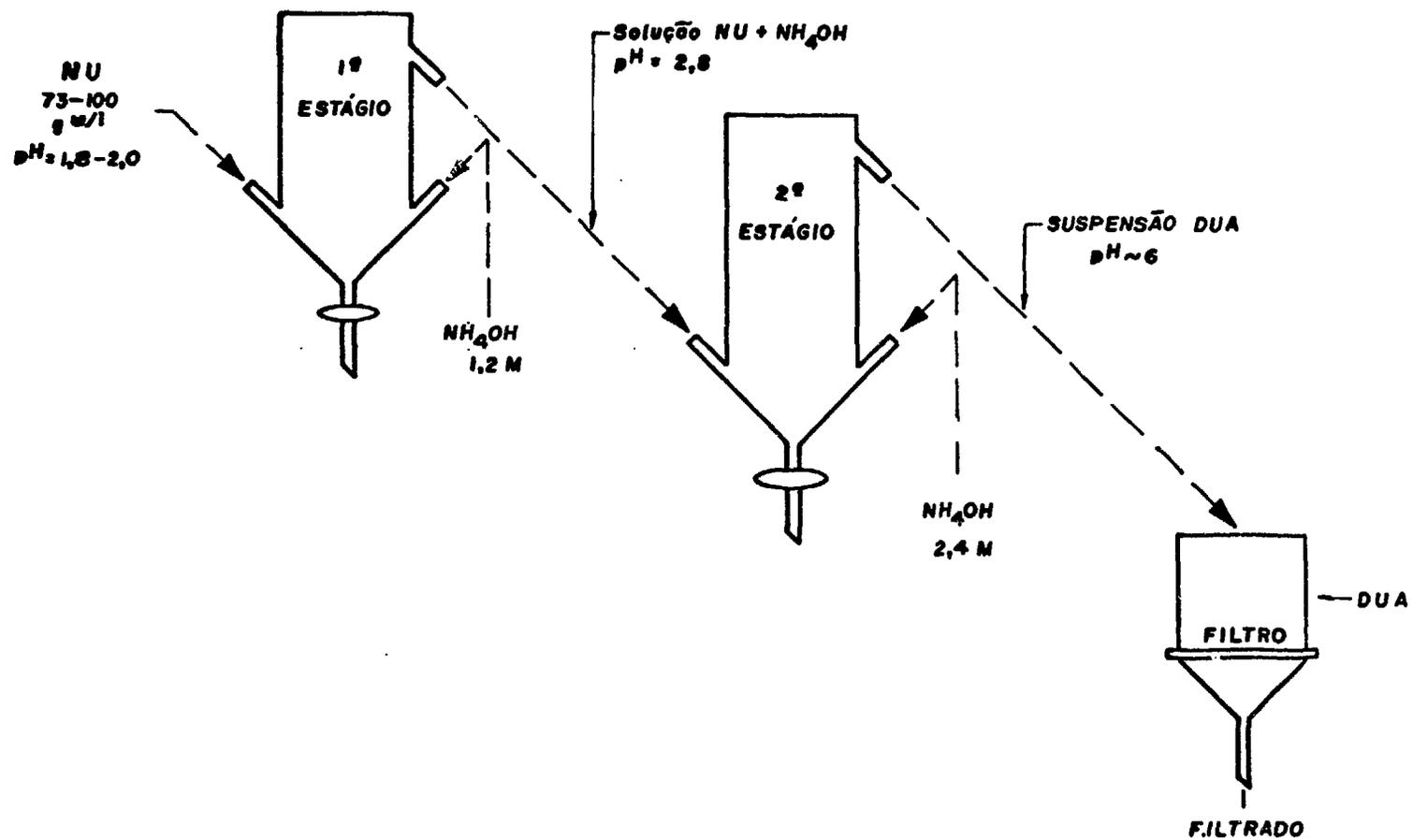


FIGURA 6 - Representação esquemática da precipitação contínua de DUA em 2 estádios

III.4.3.1. Cálculo das Vazões de Alimentação para o Primeiro Estádio.

Fixou-se o tempo de residência no primeiro reator, levando-se em consideração sua influência sobre os outros parâmetros da precipitação, por exemplo: a temperatura nos reatores, as vazões das soluções de NH_4OH e a filtrabilidade do DUA formado. Verificou-se que para uma melhor acomodação das variáveis envolvidas, bem como das condições de volumes impostas pelas capacidades dos reatores de vidro disponíveis para a execução da parte experimental, o melhor tempo de residência a ser fixado encontrava-se entre 10 e 15 minutos.

A fórmula empregada para a determinação das vazões de alimentação foi a seguinte⁽⁶⁵⁾:

$$t_r = \frac{V}{v}$$

e sendo definidos:

- t_{r_1} = tempo de residência médio no primeiro reator químico (min).
 t_{r_2} = tempo de residência médio no segundo reator químico (min).
 V_1 = volume útil do primeiro reator (ml).
 V_2 = volume útil do segundo reator (ml).
 v_1 = vazão total dos reagentes no primeiro reator (ml/min).
 v_2 = vazão total dos reagentes no segundo reator (ml/min).
 $v_{(\text{NU})_1}$ = vazão de nitrato de urânio no primeiro reator (ml/min).
 v_{A_1} = vazão de NH_4OH 1,2 M no primeiro reator (ml/min).

- v_{M_2} = vazão da mistura nitrato de urânio-amoníaco líquido no segundo reator (ml/min).
 v_{A_2} = vazão de NH_4OH 2,4 M no segundo reator (ml/min).
 A_1 = solução de NH_4OH 1,26 M (Figura 4).
 $(\text{NU})_1$ = solução de nitrato de urânio 0,36 M em U (86 g U/l) - Figura 4.

Dados

- V_1 = 450 ml
 t_{r_1} = 15 min

Pela Figura 4 : volume de NH_4OH 1,26 M gasto para elevar o pH de 1,8 até 2,8 = 9 ml.

volume de NU 0,36 M em U (86 g U/l) empregado = 100 ml.

Resolução

$$v_1 = \frac{450 \text{ ml}}{15 \text{ min}} = 30 \text{ ml/min} \quad v_1 = 30 \text{ ml/min.}$$

$$v_1 = v_{(\text{NU})_1} + v_{A_1} = 30 \text{ ml/min}$$

A relação de volumes será: 100 ml $(\text{NU})_1$ 0,36 M em U : 9 ml NH_4OH 1,26 M

Daí resultando, 11,1 : 1 Relação volumétrica do sistema no 1º reator.

$$\text{Portanto: } v_{(\text{NU})_1} = \frac{11,1 \times 30 \text{ ml/min}}{12,1} = 27,5 \text{ ml/min}$$

Resultando: $v_{(NU)_1} = 27,5 \text{ ml/min}$ e $v_{A_1} = 2,5 \text{ ml/min}$

III.4.3.2. Cálculo das Vazões de Alimentação para o Segundo Estádio.

A finalidade do segundo estágio (segundo reator) é obter a precipitação propriamente dita do diuranato de amônio, pela elevação do pH da mistura de alimentação procedente da saída do primeiro reator, com um valor de 2,8, até pH = 6 da suspensão de DUA observado na saída do segundo estágio. Introduce-se uma nova solução de NH_4OH 2,4 M no reator, servindo como agente precipitante da mistura nitrato de urânio-hidróxido de amônio proveniente do estágio anterior. Nesta fase o tempo de residência não foi fixado, por ser uma consequência do primeiro estágio.

Dados

$$V_2 = 680 \text{ ml}$$

$$v_2 = v_{M_2} + v_{A_2}$$

$$v_{M_2} = 30 \text{ ml/min (igual a } v_1)$$

Pela Figura 4 : volume de NH_4OH 2,46 M gasto para elevar o pH de 2,8 até 6 = 31 ml.

$$\text{volume da mistura NU-NH}_4\text{OH} = 109 \text{ ml.}$$

Resolução

De maneira análoga ao primeiro estágio:

Relação volumétrica do sistema no segundo reator = 3,51 : 1

$$v_2 = \frac{4,51 \times 30 \text{ ml/min}}{3,51} = 38,5 \text{ ml/min} \quad \underline{v_2 = 38,5 \text{ ml/min}}$$

$$v_{A_2} = v_2 - v_{M_2} = 8,5 \quad \underline{v_{A_2} = 8,5 \text{ ml/min}}$$

$$t_{r_2} = \frac{V_2}{v_2} = \frac{680 \text{ ml}}{38,5 \text{ ml/min}} = 17,7 \text{ min} \quad \underline{t_{r_2} = 17,7 \text{ min}}$$

Precipitação num só estágio

Nas experiências realizadas em um estágio, a relação volumétrica do sistema, tirada da Figura 5 (29,4 ml de NH_4OH 2,37 M e 100 ml de NU 0,31 M em U, 73 g U/l), foi de: 3,4 : 1 e o cálculo das vazões foi efetuada de maneira semelhante aos anteriores, resultando:

Dados

$$V = 680 \text{ ml}$$

$$t_r = 15 \text{ min}$$

Vazões Encontradas

$$v = 45,3 \text{ ml/min}$$

$$v_{(NU)} = 35 \text{ ml/min}$$

$$v_A = 10,3 \text{ ml/min}$$

III.4.4. Contrôle das Vazões de Alimentação dos Reatores

Após terem sido conhecidas as vazões ideais de alimentação para dois estádios e um estágio, conforme os cálculos mostrados

TABELA I

Resumo dos valores encontrados no cálculo efetuado para determinação das vazões de alimentação de soluções NH_4OH e $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ nos reatores de precipitação de DUA.

PRECIPITAÇÃO CONTÍNUA DE DIURANATO DE AMÔNIO			
DESIGNAÇÃO	DOIS ESTÁDIOS		UM ESTÁDIO
	1º estágio pH 1,8 - 2,8	2º estágio pH 2,8 - 6,0	pH 1,8 - 6,0
Volume útil do reator (ml)	450	680	680
Tempo de residência (min)	15	17,7	15
Vazão de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ (ml/min)	27,5	-	35
Vazão de NH_4OH (ml/min)	2,5	8,5	10,3
Vazão total no estágio (ml/min)	30	38,5	45,3
Vazão $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-NH}_4\text{OH}$ (ml/min)	-	30	-

no III.4.3. , a preocupação seguinte foi a de conseguir uma maneira prática de controlar essas vazões.

Como as vazões de alimentação eram baixas, tentou - se inicialmente a utilização de tubos capilares. Para isso foi construído uma série de tubos capilares de diâmetros variáveis; que foram experimentados sucessivamente para controle dessas vazões. Logo nas primeiras experiências verificou-se a impossibilidade de utilização de capilares, em virtude da não reprodutibilidade das experiências. Assim sendo, o tempo de residência no primeiro reator foi diminuído para 10 minutos, com a finalidade de aumentar as vazões, ao mesmo tempo que se passou a utilizar medidores de vazão, de fácil controle. Desta forma, resolveu-se satisfatoriamente o problema da regulação das vazões.

III.5. TEMPERATURA DE PRECIPITAÇÃO DO DIURANATO DE AMÔNIO

Para a precipitação contínua do diuranato de amônio escolheu-se uma temperatura de $60 \pm 5^{\circ}\text{C}$. A escolha deste importante parâmetro experimental decorreu da consideração de vários fatores, começando pelo conhecimento prático do processo de precipitação, com o qual se está operando, há mais de dois anos, nas unidades piloto de purificação de urânio em funcionamento na D.E.Q. Levou-se em consideração também a faixa de temperatura conveniente para a precipitação a ser colocada em prática nestas instalações piloto, bem como a filtração do DUA precipitado (33, 44). Finalmente, segundo o levantamento bibliográfico realizado na literatura especializada, as precipitações de DUA geralmente são feitas ao redor do ponto de 60°C (1).

III.6. pH DE SAÍDA DA SUSPENSÃO DE DUA

Viu-se , anteriormente, que a influência do pH da suspensão de DUA sobre a densidade final do UO_2 é decisiva. Procurou-se então estabelecer o pH mais conveniente para a precipitação contínua do DUA, realizando-se uma série de experiências com êsse objetivo. Variou-se o pH de saída da suspensão, concluindo-se desta etapa que um pH superior a 6 acarretava sérios problemas de filtração. Tratou-se também de resolver as dificuldades encontradas para a medição contínua do pH. De acordo com Brill⁽¹⁾, verifica-se a formação progressiva de uma camada superficial de uranato sobre os eletrodos indicadores. Numa instalação piloto êste problema é facilmente contornado utilizando-se um eletrodo especial com limpeza automática por meio de ultrassom. Durante as precipitações realizadas, após ajustar devidamente as vazões, os eletrodos dos pHmetros eram retirados cada 5 minutos, alternadamente, e calibrados. Os melhores resultados obtidos, tanto para a precipitação em um estágio como para dois estádios, foram fornecidos com o pH aproximadamente de 6.

III.7. FILTRABILIDADE DO DUA FORMADO

Nas observações feitas anteriormente, com relação à filtrabilidade do DUA precipitado de modo contínuo, verificou-se que o único fator que influiu de forma apreciável sobre êste parâmetro era o pH da precipitação e êste fato foi confirmado experimentalmente como decorrência óbvia das experiências concluídas. No Capítulo IV desta dissertação mostram-se alguns resultados comparativos das taxas de filtração obtidas durante as experiências mais significativas. A taxa de filtração é designada pela letra F e calculada como segue:

$$F = \text{taxa de filtração (pêso relativo do produto filtrado por unidade tempo - kg U/h).}$$

g = peso de urânio contido em 1 litro da suspensão de DUA precipitado (kg U).

t_f = tempo de filtração de 1 litro da suspensão de DUA precipitado (h).

Base de cálculo : urânio contido em 1 litro da suspensão de DUA precipitado continuamente em um ou dois estádios.

Filtro utilizado: filtro a vácuo de aço inoxidável com lona, diâmetro 98 mm e comprimento 145 mm.

Resolução : relação volumétrica do sistema 3,4 : 1 (Figura 5 1 estádio).

Em 1 litro da suspensão tem-se

$$NU = \frac{3,4 \times 1}{4,4} = 0,77 \quad (\text{com } 73 \text{ g U/l})$$

Urânio contido em 1 litro da suspensão : $0,77 \times 73 = 56 \times 10^{-3}$ kg U (g).

Tomando-se o tempo de filtração de uma das experiências = 140 s = $3,88 \times 10^{-2}$ h (t_f), e substituindo-se os valores na fórmula que fornece a taxa de filtração, obtêm-se

$$F = \frac{g}{t_f} = \frac{56 \times 10^{-3} \text{ kg U}}{3,88 \times 10^{-2} \text{ h}} = \frac{1,44 \text{ kg U/h}}{}$$

A taxa de filtração é relativa ao filtro utilizado na parte experimental (diâmetro 98 mm e altura útil 145 mm). O valor de F obtido é relativo e quanto maior for ele, melhor será o resultado da filtração.

Neste ponto deixou-se de fazer qualquer tentativa de extrapola

ção dos dados obtidos para a aplicação no projeto e na construção do filtro a ser utilizado na instalação piloto de purificação de urânio em operação na D.E.Q., uma vez que para esta piloto foi prevista a instalação de um filtro rotativo contínuo.

III.8. PROCEDIMENTO

A precipitação do diuranato de amônio foi obtida de três formas diferentes, a saber:

- a) Operação em dois estádios. Agente precipitante : soluções de hidróxido de amônio.
- b) Operação em um estádio. Agente precipitante : solução de hidróxido de amônio.
- c) Operação em um estádio. Agente precipitante : NH_3 gasoso.

III.8.1. Precipitação em dois estádios. Agente precipitante: soluções de NH_4OH (experiência padrão).

Solução de NU puro: pH 1,8-2, concentração 86 g U/l. Colocou-se a solução no reservatório de nitrato de urânio (② - Figura 7) ; a seguir foi aquecida por intermédio do thermomix (③) e água de aquecimento (①) até aproximadamente 80°C . Adicionou-se água desionizada aquecida a 80°C nos reatores (⑪) e (⑮) numa quantidade suficiente para sensibilizar os pHmetros (⑳) e os termômetros (⑩) e (⑭). Ligaram-se os motores com agitadores (⑥) e (⑨), regulando-se as velocidades de agitação nos dois reatores por meio dos reguladores de velocidade (⑦) e (⑲). Neste ponto, os pHmetros foram calibrados, após o que se iniciou a operação, admitindo-se nitrato de urânio

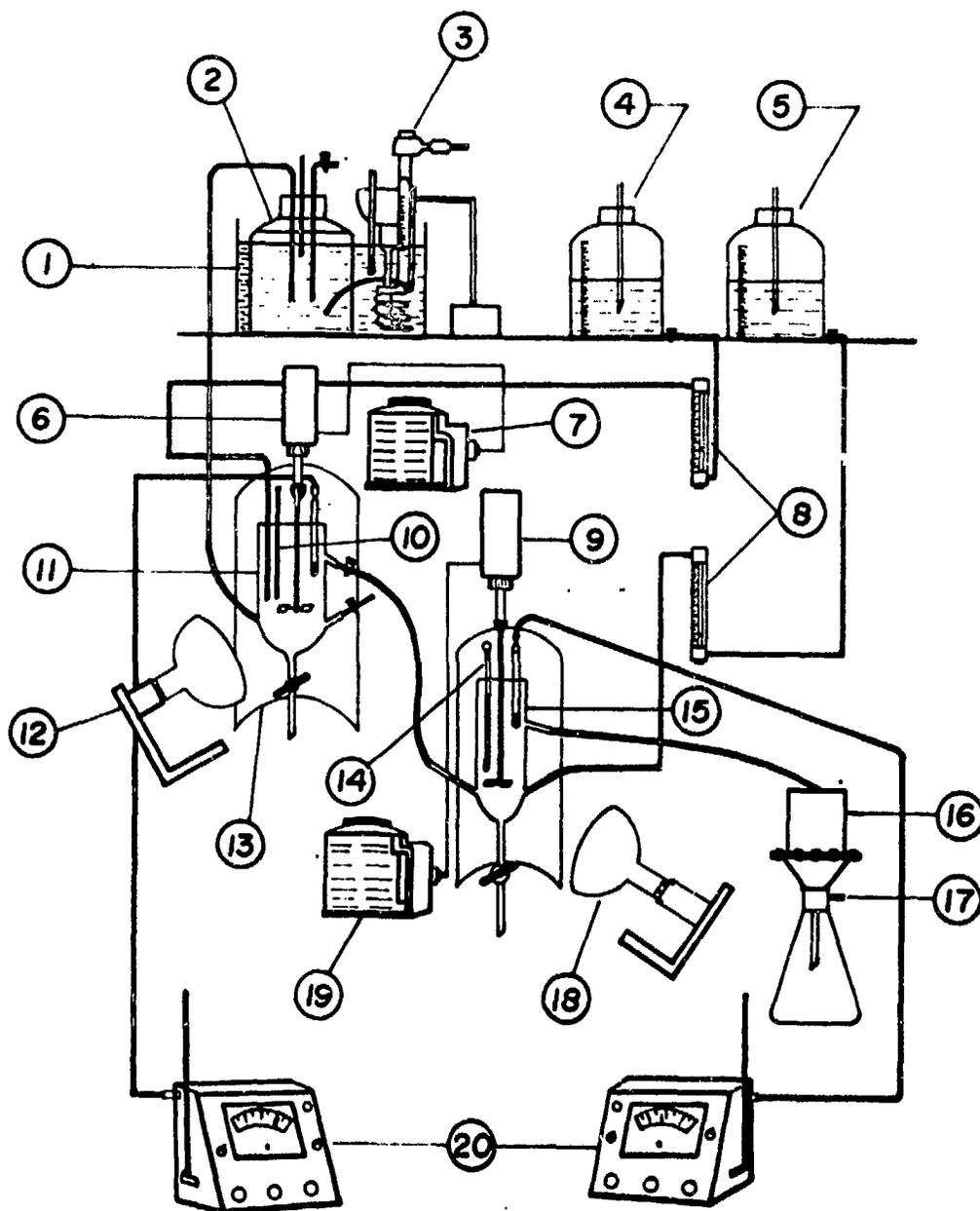


FIGURA 7 - Equipamento utilizado na precipitação contínua do DUA em dois estádios com NH_4OH .

FIGURA 7 - DISCRIMINAÇÃO

- ① água de aquecimento
- ② reservatório de nitrato de urânio
- ③ termomix
- ④ reservatório de hidróxido de amônio (A_1)
- ⑤ reservatório de hidróxido de amônio (A_2)
- ⑥ motor com agitador
- ⑦ regulador de velocidade
- ⑧ medidores de vazão
- ⑨ motor com agitador
- ⑩ termômetro
- ⑪ reator químico (R_1)
- ⑫ lâmpada infravermelha
- ⑬ refletor de alumínio
- ⑭ termômetro
- ⑮ reator químico (R_2)
- ⑯ filtro
- ⑰ vácuo
- ⑱ lâmpada infravermelha
- ⑲ regulador de velocidade
- ⑳ pHmetros

nilo ② e solução de hidróxido de amônio 1,2 M ④ na parte inferior do primeiro reator. As vazões foram ajustadas com o auxílio dos medidores de vazão ⑧. Decorrido um tempo de residência de 15 minutos, a solução resultante $UO_2(NO_3)_2-NH_4OH$ com pH 2,8 passou a fluir continuamente do primeiro para o segundo reator, caindo por gravidade diretamente no fundo do segundo reator. Neste instante foi aberta a alimentação de hidróxido de amônio 2,4 M, ⑤ continuando-se a operação no segundo reator. A precipitação propriamente dita do DUA verifica-se neste segundo reator, onde após um tempo de residência de aproximadamente 18 minutos, a suspensão de DUA com pH ao redor de 6 saiu do reator, caindo diretamente em um filtro de aço inoxidável provido de lona, e adaptado sobre kitasato ligado a vácuo ⑩ e ⑪, onde ele é filtrado. Em seguida efetuou-se a lavagem do precipitado com uma solução de NH_4OH 0,05 M para assegurar que a mistura de solução de lavagem e o filtrado tenha um pH maior que 7 (30).

Conseguiu-se a manutenção das temperaturas de precipitação nos reatores por meio de lâmpadas infravermelhas ⑫ e ⑬ e refletores de alumínio ⑭ como pode ser observado nas Figuras 7 e 8 compensando-se assim, a perda de calor pelo meio ambiente. Os tempos de residência foram controlados, utilizando-se dois cronômetros. Evitaram-se também possíveis descontrôles nos medidores de pH, efetuando-se calibrações sucessivas, realizadas alternadamente, cada 3-5 minutos, durante todo o decorrer da precipitação.

III.8.2. Precipitação em um estágio. Agente precipitante : solução de NH_4OH .

Realizou-se de forma similar à descrita no item ante

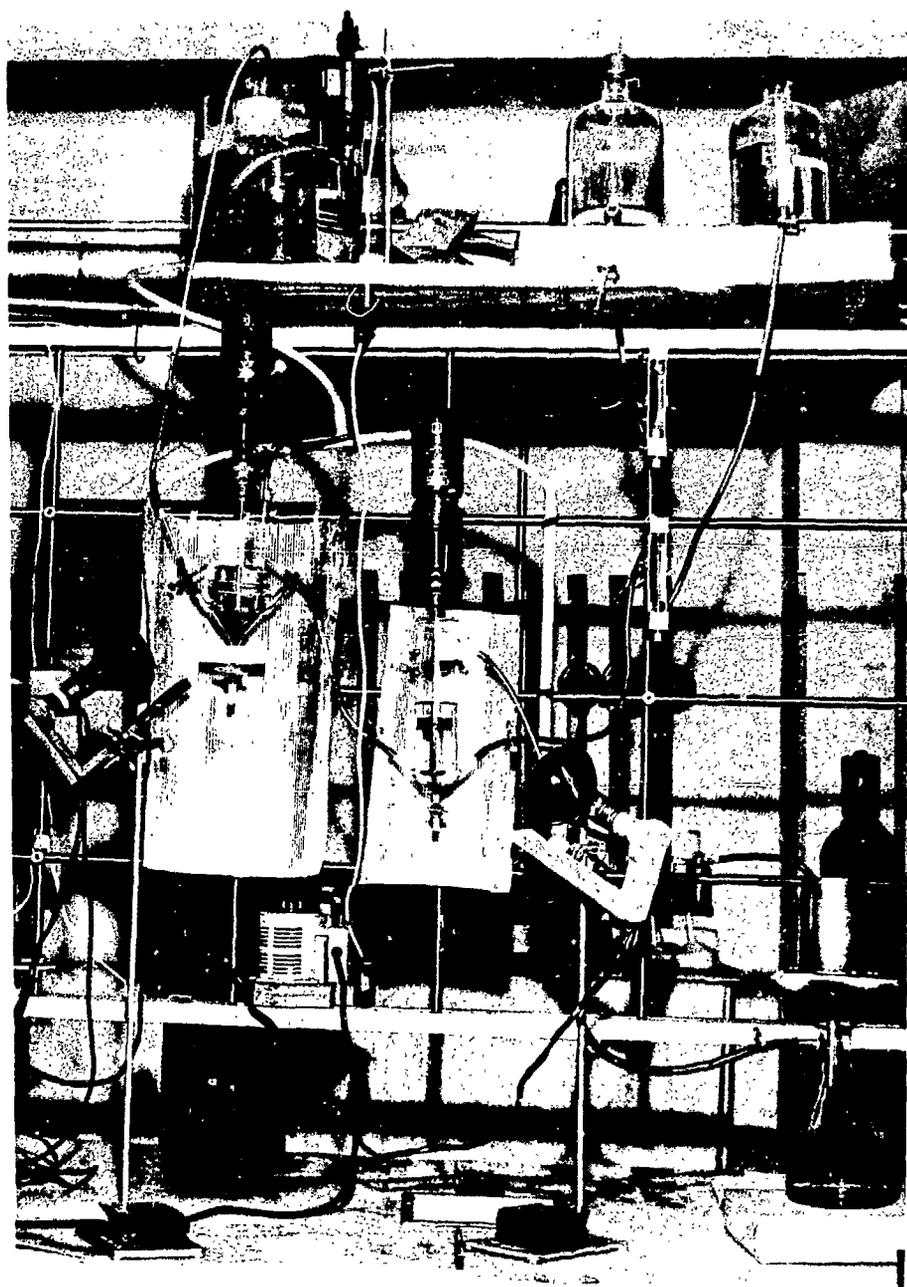


FIGURA 8 - Montagem para precipitação contínua do DUA em dois estádios. (NH_4OH).

rior para precipitação em dois estádios, com as alterações a saber: apenas um reator químico; usou-se solução de concentração única fixada em NH_4OH 2,4 M e o pH da solução de nitrato de urânio foi elevado durante a precipitação, de 1,8-2,0 até aproximadamente 6,0. O equipamento usado pode ser visto nas Figuras 9 e 10.

Observação : Foram feitas também, nesta fase, 4 experiências utilizando-se EDTA (2%/U) na solução de nitrato de urânio. Adicionou-se EDTA à solução para verificar sua influência com respeito a uma descontaminação adicional; entretanto isto não aconteceu e as condições de precipitação foram sensivelmente alteradas, aumentando consideravelmente o tempo de filtração, bem como modificando a aparência do produto formado, apresentando-se agora com aspecto gelatinoso.

Mostra-se a seguir, uma experiência padrão do procedimento adotado para precipitação do DUA, em um estádio, pelo processo descrito nesta dissertação:

Nitrato de Urânio

Concentração em urânio (como U)	86 g U/l
pH	1,8-2,0
Volume empregado	2,5 l

Condições de Precipitação

Temperatura em ① e ②	77 °C
Temperatura inicial	55 °C
Temperatura média	62 °C
Agente precipitante : NH_4OH	2,48 M

Vazão de nitrato de urânio	48,4	ml/min
Vazão de NH_4OH	17,6	ml/min
Relação volumétrica $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2/\text{NH}_4\text{OH}$	2,75	: 1
Tempo de residência	10	min
pH	5,5-6,0	

Filtração

Volume da suspensão de DUA	1000	ml
Tempo de filtração	60	s
Volume do filtrado	895	ml
pH do filtrado	6,6	
Taxa de filtração (F)	3,37	kg U/h
Densidade do filtrado (32°C)	1,014	g/ml
Urânio no filtrado	19	ppm*

Lavagem

Solução empregada: NH_4OH (pH = 10,8)	0,05	M
Volume da solução	100	ml
pH da solução após lavagem do DUA	7,8	

Características do DUA

Massa de DUA seco (110°C)	80	g
Densidade sôlta**	0,60	g/cm^3
Densidade batida	0,80	g/cm^3

* O teor máximo admissível em U no filtrado da precipitação de DUA é da ordem de 20 ppm.

** A densidade sôlta foi determinada a partir do peso e do volume ocupado pelo DUA.

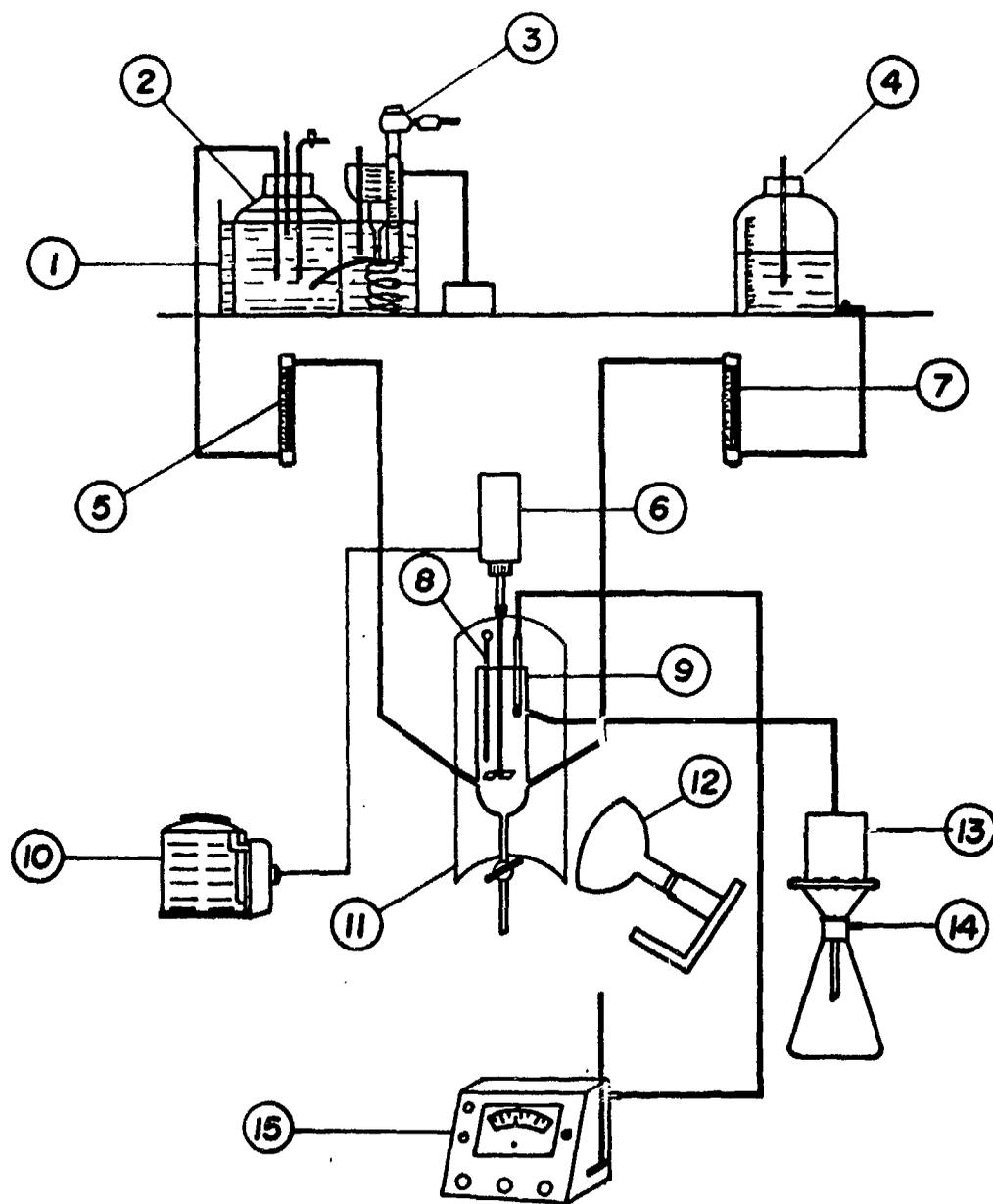


FIGURA 9 - Equipamento utilizado na precipitação contínua do DUA em um estágio com NH_4OH .

FIGURA 9 - DISCRIMINAÇÃO

- ① água de aquecimento
- ② reservatório de nitrato de urânio
- ③ thermomix
- ④ reservatório de hidróxido de amônio (A_3)
- ⑤ medidor de vazão
- ⑥ motor com agitador
- ⑦ medidor de vazão
- ⑧ termômetro
- ⑨ reator químico (R_3)
- ⑩ regulador de velocidade
- ⑪ refletor de alumínio
- ⑫ lâmpada infravermelha
- ⑬ filtro
- ⑭ vácuo
- ⑮ pHmetro

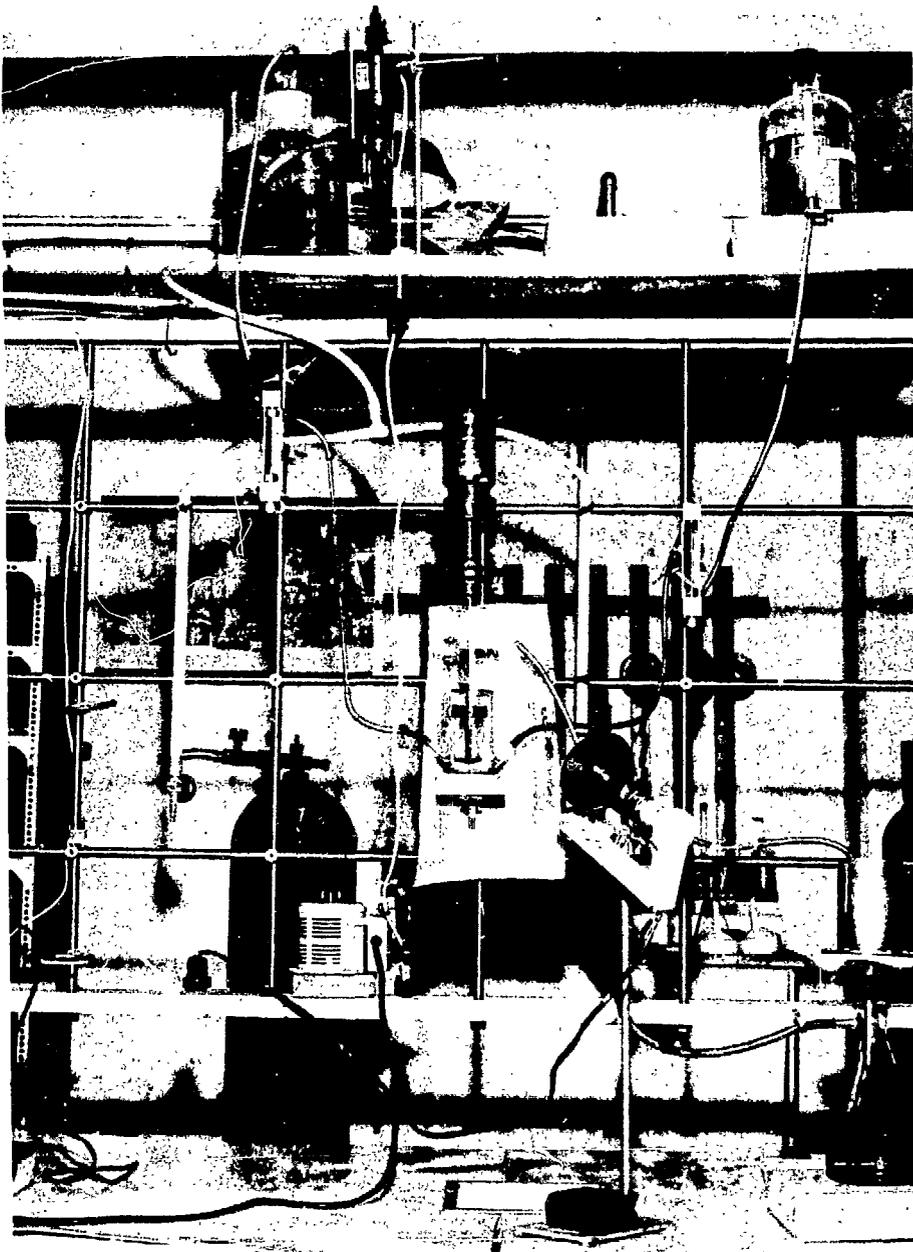


FIGURA 10 - Montagem para precipitação contínua do DUA em um estúdio.
(NH_4OH).

Urânio	74,10 %
U ₃ O ₈ *	87,51 %

Elementos traços no DUA (análise química)

<u>Elemento</u>	<u>ppm/U</u>
Si	30
P	28
Mo	2
Fe	11
B	0,1

III.8.3. Precipitação em um estãdio. Agente precipitante: NH₃ gasoso.

Realizou-se de maneira análoga ao procedimento anterior, a única modificação sendo o agente precipitante, que no caso é o NH₃ gasoso. O gás passa, com velocidade controlada, num frasco lavador (13) (glicerina) e seu fluxo é medido no tubo manométrico (15), sendo admitida em seguida na parte inferior do reator de precipitação (7).

Os resultados das precipitações obtidas de acordo com os três itens anteriores (1, 2 e 3) serão apresentados e discutidos no Capítulo IV.

Densidade

As determinações das densidades foram efetuadas com o material seco (110°C) e triturado a um pó de 115 malhas (0,125 mm), sen

* A refinaria Canadense⁽⁶⁶⁾ fornece como resultado de seu processamento um DUA com 89% em U₃O₈.

do realizada por simples pesagem (densidade sôlta) e medida do volume; as densidades batida e limite, por meio da determinação pêso/volume.

Superfície Específica

Determinou-se a superfície específica do pó de DUA tomando por base a adsorção física do nitrogênio a baixas temperaturas, proposto por Brunauer, Emmet e Teller (BET). O gás de arraste empregado foi o hélio e o de adsorção, o nitrogênio, à temperatura do nitrogênio líquido (67, 68).

Diâmetro Médio de Partículas

O tamanho médio das partículas foi obtido por intermédio do método de Fisher, onde o instrumento utilizado é um aparelho da Fisher Scientific - "Sub-Sieve Sizer". Neste equipamento mede-se a resistência de uma camada de pó ao escoamento de um gás, sendo que a grandeza realmente determinada é a área total da superfície das partículas, a qual pode ser convertida para tamanho médio de partículas pela utilização de um âbaco (68).

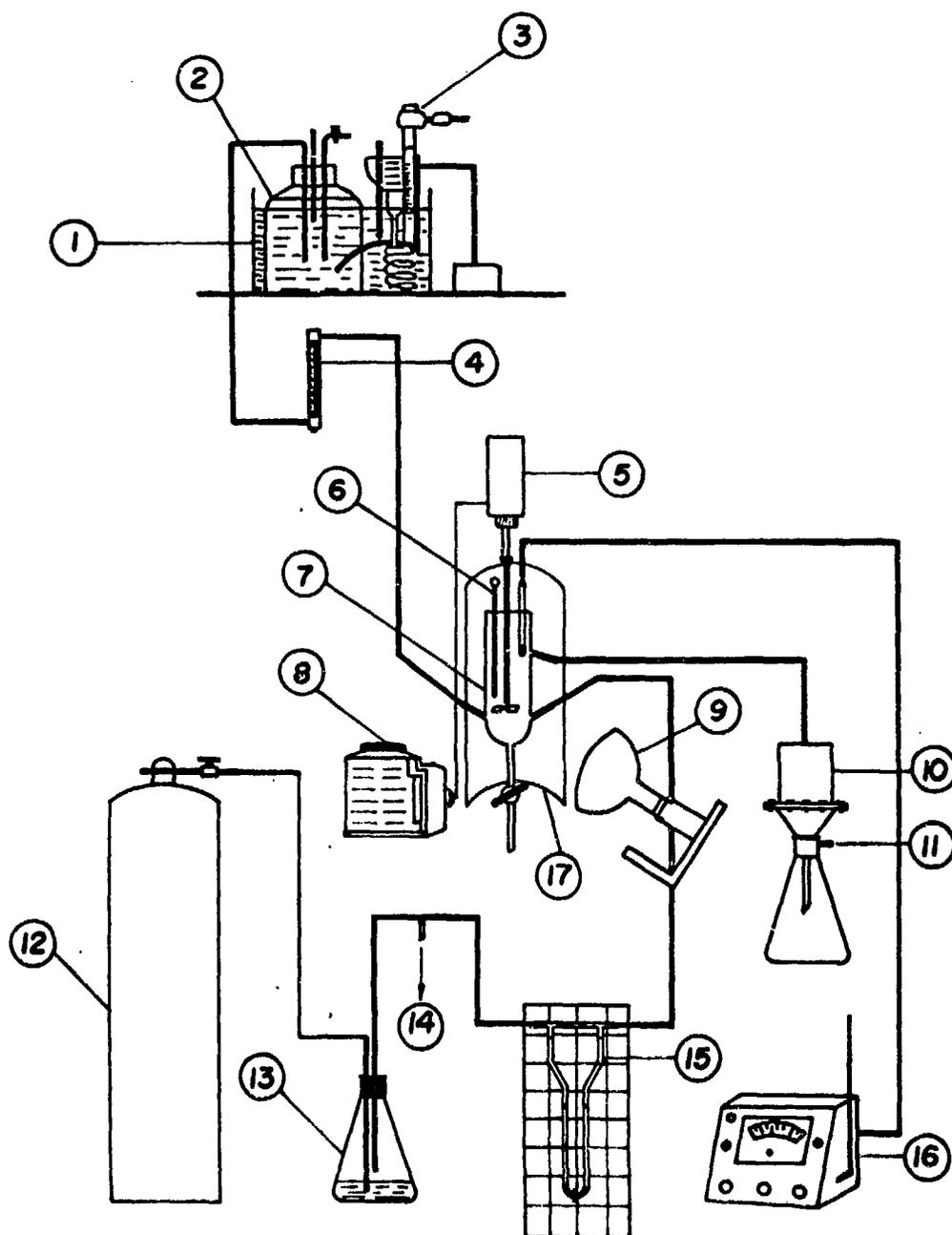


FIGURA 11 - Equipamento utilizado na precipitação contínua do DUA em um estúdio com NH_3 .

FIGURA 11 - DISCRIMINAÇÃO

- ① água de aquecimento
- ② reservatório de nitrato de urânio
- ③ thermomix
- ④ medidor de vazão
- ⑤ motor com agitador
- ⑥ termômetro
- ⑦ reator químico (R_4)
- ⑧ regulador de velocidade
- ⑨ lâmpada infravermelha
- ⑩ filtro
- ⑪ vácuo
- ⑫ cilindro de NH_3 (liquefeito)
- ⑬ frasco lavador com glicerina
- ⑭ aliviador de pressão do gás
- ⑮ tubo manométrico em "U"
- ⑯ pHmetro
- ⑰ refletor de alumínio

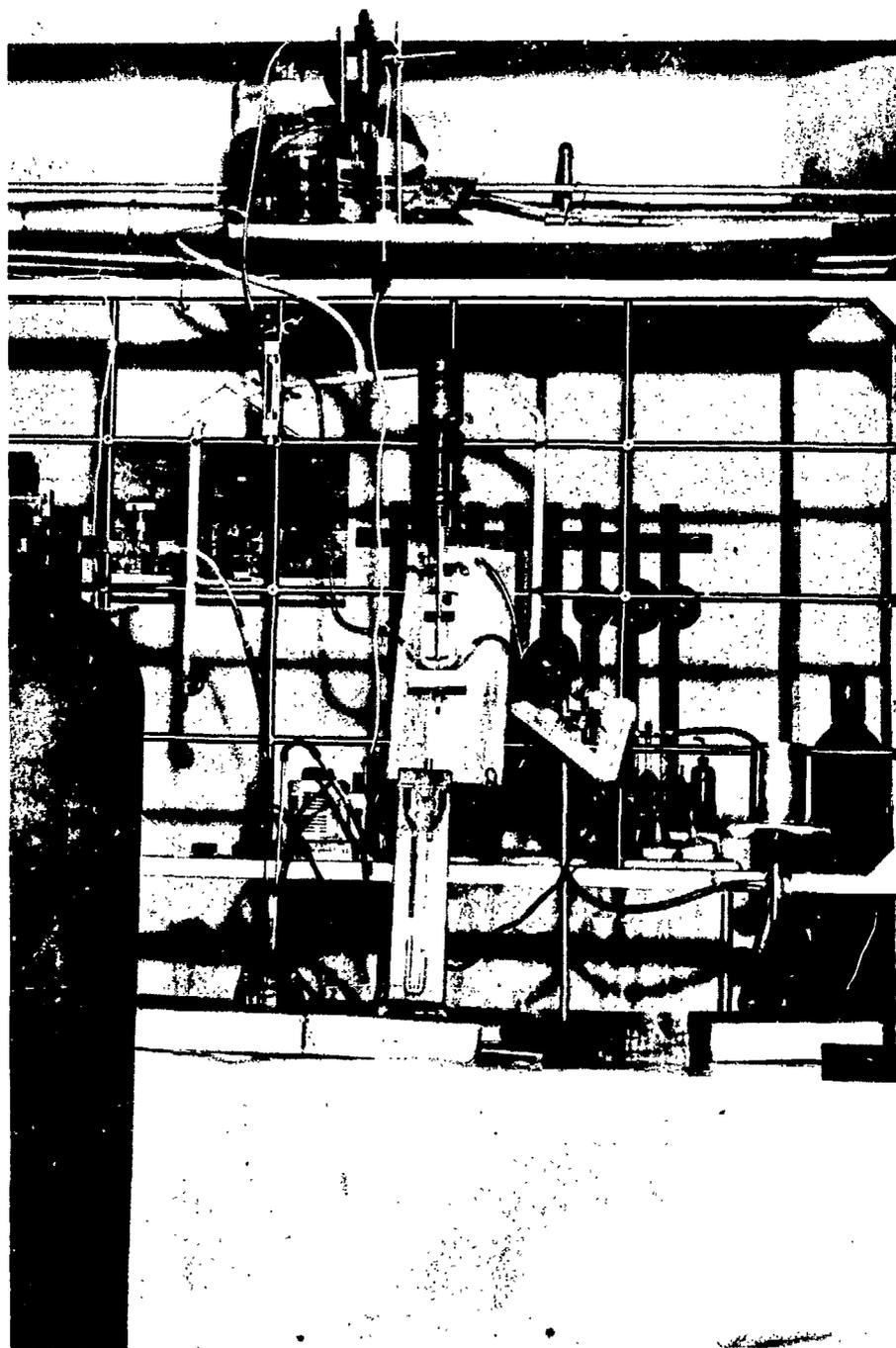


FIGURA 12 - Montagem para precipitação contínua do DUA em um estádio.
(NH₃).

Capítulo IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como foi visto, a técnica de experimentação programada e utilizada neste estudo, consistiu em três etapas principais: precipitação contínua em dois estádios com soluções de NH_4OH , precipitação em um estádio com solução de NH_4OH e precipitação em um estádio com NH_3 , efetuadas por meio de uma série de experiências para coleta de dados.

Na primeira fase das investigações, procurou-se observar a influência das variáveis de processo (concentração das soluções de NH_4OH , concentração de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, pH de saída da suspensão de DUA), sobre as variáveis de resposta (taxa de filtração, densidade batida, tamanho médio de partículas e superfície específica do DUA obtido). Nesta fase decidiu-se o emprego de soluções diluídas de NH_4OH para a precipitação contínua em dois estádios, pois a sua utilização favorece as condições operacionais, produz um DUA em condições satisfatórias e melhora as condições de filtração da suspensão. Uma das propriedades finais do produto que se considera como satisfatória é a densidade batida, que deve situar-se ao redor de 1 g/cm^3 , para dar um UO_2 com densidade superior a 10 g/cm^3 (29, 33, 44) ver-se-á adiante, pelos resultados apresentados que o produto final enquadra-se dentro desta última condição.

A segunda fase caracterizou-se pela realização da precipitação

em um único estágio, utilizando-se solução de NH_4OH . Os resultados alcançados são suficientemente bons para se concluir que a eliminação de um reator químico veio facilitar a operação, principalmente na parte de controle do processo (temperatura e pH):

Finalmente, na última etapa, usando ainda um só reator químico, efetuou-se a precipitação com NH_3 gasoso, em virtude dele ser de mais fácil controle e não exigir equipamento adicional para a preparação do agente precipitante, como é o caso da precipitação com solução de hidróxido de amônio. A única referência de processo contínuo utilizando gás é a de Malvesi na França (1). Pelas facilidades acima, e pelos bons resultados conseguidos em escala de laboratório, decidiu-se também a sua utilização na unidade piloto de purificação de urânio e produção de DUA na DEQ.

Deve-se ressaltar aqui que não foram efetuados estudos relativos à descontaminação do material durante o procedimento, pois a solução inicial de nitrato de urânio é nuclearmente pura e durante as experiências de laboratório também não foram tomados cuidados adicionais para evitar qualquer contaminação proveniente do ambiente. Por outro lado, a finalidade desta dissertação é o estudo das condições de precipitação contínua do DUA, não envolvendo o problema de descontaminação. Mesmo assim, não se levando em consideração o fator descontaminação, o produto final apresenta-se com condições satisfatórias com relação a impurezas. O que realmente interessa com relação às características do produto final é que ele se apresente com densidade, tamanho de partícula e superfície específica adequadas à posterior fabricação de UO_2 sintetizável (cerâmico).

Realizada as diversas fases de experimentação, procedeu-se à

separação de seis amostras significativas das experiências executadas, as quais foram enviadas aos laboratórios de Química Analítica e Espectrografia da D.E.Q. e à Divisão de Metalurgia Nuclear (D.M.N.) do Instituto de Energia Atômica para as determinações químicas e ensaios de caracterização do DUA, a saber: o conteúdo de urânio, o conteúdo de NH_3 , a umidade e os elementos traços (Fe, P, Si, Mo, B); a densidade sôlta, a densidade batida e a limite; o diâmetro médio de partículas e a superfície específica.

IV.1. CONDIÇÕES DE PRECIPITAÇÃO DO DUA

A Tabela II mostra as condições de precipitação contínua dos diuranatos obtidos neste trabalho. As experiências nela incluídas são consideradas como as mais significativas e adequadas para a apresentação das variáveis em consideração.

Um exame dos dados apresentados permite observar :

a) A temperatura mais elevada para a precipitação verificou-se com o agente precipitante gasoso (NH_3). Esta elevação de temperatura deve-se ao fato da reação de precipitação do diuranato de amônio ser exotérmica e como com o NH_3 o aumento de volume é diminuto, a elevação de temperatura é mais pronunciada. Este fato é importante e deve ser considerado nos casos de precipitação de DUA com rigoroso controle de temperatura.

b) As diferenças observadas nos tempos de residência foram provocadas pelos contínuos ajustes de vazão em função do pH durante a precipitação. Observou-se o máximo de cuidado na manutenção

TABELA II

Condições de Precipitação Contínua do Diuranto de Amônio em um e dois reatores, com NH_4OH e NH_3 .

EXPERIÊNCIA	NU Conc. de U (g U/l)	Temperatura Média (°C)		pH de saída		Tempo de Residência (min)		Vazão Total (ml/min)	
		1º reator	2º reator	1º reator	2º reator	1º reator	2º reator	1º reator	2º reator
	um estágio NH_4OH 2,48 M								
DUAA-13	86	-	62	-	5,5-6,0	-	9,0	-	75,5
DUAA-15	86	-	59	-	5,5-6,5	-	9,5	-	71,5
DUAA-17	93	-	57	-	5,5-6,0	-	10,0	-	68,0
	dois estádios NH_4OH 1,40 e 2,60 M								
DUAA-11	86	60	60	2,5	5,5-6,0	11,5	18,0	39,0	38,0
DUAA-12	86	60	60	2,5	5,5-6,5	9,0	10,5	50,0	65,0
	um estágio com NH_3								
DUAA-20	93	-	65	-	5,5-6,0	-	12,0	-	56,5*

* Considerou-se apenas a vazão de nitrato de urânio.

da faixa de pH escolhida, a qual foi controlada por intermédio de calibrações constantes dos dois pHmetros.

c) A vazão total indicada na tabela é a soma das vazões das soluções de nitrato de urânio e de hidróxido de amônio. No caso da precipitação com NH_3 (DUAA-20), considerou-se apenas o volume de nitrato de urânio. As vazões foram obtidas dividindo-se o volume útil dos reatores pelo seu tempo de residência. Com este procedimento, visou-se a eliminar as distorções pelos reajustes de vazão verificados durante o decorrer das experiências. Tal fato não ocorrerá em uma instalação piloto, onde as vazões serão controladas por meio de instrumentação apropriada.

IV.2. DENSIDADE DO DUA

A Tabela III apresenta alguns resultados significativos das diversas determinações das densidades dos DUA preparadas durante a realização da parte experimental desta dissertação. Para comparação dos resultados foi incluída uma amostra de diuranato de amônio produzido pelo processo descontínuo na usina piloto (DUAN) em operação na D.E.Q.

Esta Tabela mostra que todas as densidades batidas dos diuranatos obtidos estão dentro da faixa estabelecida pela literatura⁽²⁷⁾, que é de $< 1,0-1,4 \text{ g/cm}^3$, inclusive o DUAN-15. Este último apresenta-se com densidade inferior aos outros relacionados. Por outro lado, pelos resultados colhidos, verifica-se para todas as experiências uma densidade de batida inferior a $1,4 \text{ g/cm}^3$, o que está de acordo com o trabalho de Bourns e Watson⁽⁴⁴⁾. Observe-se também, considerando apenas o intervalo de densidades recomendado pela literatura, que a precipitação pode

ser efetuada em um ou dois estádios, com NH_4OH ou NH_3 , pois os resultados são aproximadamente iguais. Entretanto, um DUA a ser usado para a preparação de UO_2 de grau cerâmico tem outras exigências. Além dessas considerações, o fator economia (tempo, volumes de soluções, capacidade do reator) conduziu à recomendação da técnica de precipitação do DUA usando um só reator e NH_3 como agente precipitante.

TABELA III - Densidades batidas de algumas amostras do DUA obtido por precipitação contínua.

AMOSTRAS	AGENTE PRECIPITANTE	DENSIDADE BATIDA g/cm^3 (*)
	um estádio, NH_4OH (M)	
DUAA-13	2,48	0,80
DUAA-15	2,48	0,86
DUAA-17	2,48	1,03
	dois estádios, NH_4OH (M)	
DUAA-11	1,40 e 2,60	0,97
DUAA-12	1,40 e 2,60	0,78
	um estádio, com NH_3	
DUAA-20	-	1,03
	um estádio, Pilôto D.E.Q. batelada NH_3	
DUAN-15	-	0,77

(*) Resultados fornecidos pela D.M.N.

IV.3. TAXA DE FILTRAÇÃO

TABELA IV - Taxas de Filtração para alguns DUA obtidos por precipitação contínua

EXPERIÊNCIA	pH DA PRECIPITAÇÃO	TAXA DE FILTRAÇÃO (F) (kg U/h)
	um estágio NH_4OH <u>2,48 M</u>	
DUAA-13	5,5-6,0	3,40
DUAA-15	5,5-6,5	1,45
DUAA-17	5,5-6,0	0,17
	dois estádios NH_4OH <u>1,40 e 2,60 M</u>	
DUAA-11	5,5-6,0	3,75
DUAA-12	5,5-6,5	1,94
	um estágio NH_3	
DUAA-20	5,5-6,0	0,97

A Tabela IV mostra que os resultados da taxa de filtração para a precipitação em um estágio e dois estádios com solução de NH_4OH e NH_3 , foram satisfatórias. A experiência em um estágio efetuada com a adição de EDTA (DUAA-17) e NH_4OH não apresentou resultado satisfatório com relação a taxa de filtração como pode ser visto na Tabela IV e não promoveu descontaminação adicional do produto final. Verificou-se também

nesta última experiência que a suspensão final se apresentou com um aspecto gelatinoso o que tornou a filtração impraticável. A taxa de filtração para o DUA precipitado em um estágio com NH_3 gasoso, ainda é satisfatória, apesar de ser mais baixa do que as apresentadas nas precipitações com NH_4OH , pois o valor desta taxa é proporcional à área de filtração do filtro empregado.

A taxa de filtração está intimamente ligada ao pH utilizado durante a precipitação. Tal fato ficou demonstrado no decorrer de algumas experiências, onde se tentou elevar o pH da precipitação para 6,5-7,0 até 7,5. Neste caso, os resultados das taxas de filtração foram insatisfatórios. A precipitação contínua do DUA pode ser perfeitamente realizada com um pH 5, conforme o trabalho de Curtis⁽³⁰⁾, entretanto, por motivos de segurança (urânio residual no filtrado acima de 20 mg/l), as precipitações foram realizadas no intervalo de pH 5,5-6,5, obtendo-se resultados satisfatórios na filtração (Tabela IV).

IV.4. ANÁLISE QUÍMICA CARACTERÍSTICA DO DUA OBTIDO POR PRECIPITAÇÃO CONTÍNUA.

A Tabela V mostra os resultados da análise química efetuada em algumas amostras significativas das experiências realizadas e ainda a análise do padrão comparativo (DUAN-15). Estes resultados foram fornecidos pelo Laboratório Analítico da Divisão de Engenharia Química.

A precipitação contínua em todos os casos, com exceção da precipitação em que foi utilizada EDTA (DUAA-17), forneceu um diuranato com características aceitáveis. Nesta última experiência citada, verificou-se também a passagem de urânio para o filtrado.

TABELA V

Análise Química de algumas amostras de DUA

AMOSTRA	U (%)	U ₃ O ₈ (%)	P/U (ppm)	Mo/U (ppm)	Fe/U (ppm)	B/U (ppm)	Si/U (ppm)	U no filtrado (ppm)
	um estágio NH ₄ OH 2,48 M							
DUAA-13	74,16	87,51	28,0	2,0	11,0	0,1	30,0	19,0
DUAA-15	73,94	87,25	33,0	2,0	26,0	0,4	33,0	12,0
DUAA-17	72,21	85,21	14,0	1,0	35,0	0,9	30,0	114,0
	dois estádios NH ₄ OH 1,40 e 2,60 M							
DUAA-11	74,66	88,10	19,0	0,3	14,0	1,7	23,0	9,0
DUAA-12	73,11	86,27	30,0	1,0	16,0	0,9	27,0	0,5
	um estágio NH ₃							
DUAA-20	72,95	86,09	30,0	aus.	7,0	0,6	35,0	9,0
	descontínuo NH ₃ piloto D.E.Q.							
DUAN-15	67,96	80,19	5,0	aus.	aus.	aus.	64,0	9,0

IV.5. DIÂMETRO DAS PARTÍCULAS E SUPERFÍCIE ESPECÍFICA DO DUA

TABELA VI - Diâmetro médio de partículas e superfície específica de algumas amostras de DUA obtidas por precipitação contínua

EXPERIÊNCIA	DIÂMETRO MÉDIO (μ) (*)	SUPERFÍCIE ESPECÍFICA (m^2/g) (*)
	um estágio NH_4OH <u>2,48 M</u>	
DUAA-13	0,93	4,34
DUAA-15	1,10	3,54
	dois estágios NH_4OH <u>1,40 e 2,60 M</u>	
DUAA-11	1,20	4,46
DUAA-12	1,06	5,48
	um estágio NH_3	
DUAA-20	1,24	4,74
	um estágio, Pilôto DEQ	
DUAN-15	0,72	6,04

(*) Resultados fornecidos pela D.M.N.

Capítulo V

APLICAÇÃO EM ESCALA PILÓTO

O objetivo principal deste trabalho foi procurar um método de precipitação contínua de diuranato de amônio, para substituir o atual processo em uso na unidade pilôto de purificação de urânio na D.E.Q., onde o DUA é obtido de maneira descontínua (batelada) por precipitação direta do nitrato de urânio nuclearmente puro por injeção de NH_3 . Embora o DUA obtido nesta pilôto, em processo descontínuo, seja de boa qualidade, outros fatores devem ser considerados. Entre eles, o de maior importância é que o equipamento de precipitação, por ser descontínuo, não tem capacidade suficiente para acompanhar a produção de nitrato de urânio que sai na terceira coluna (reextração). A instalação de uma unidade de precipitação contínua viria solucionar este problema.

Os resultados obtidos neste estudo de precipitação contínua de DUA, como vimos, são suficientemente bons para, baseados nele, ser feita a recomendação da instalação de uma unidade contínua. Este capítulo trata de, aproveitando os conhecimentos adquiridos e os dados coletados durante o desenvolvimento desta tese, projetar, construir e colocar em operação um reator de precipitação contínua para a obtenção de DUA a partir de nitrato de urânio e gás NH_3 .

V.1. DIMENSIONAMENTO DO REATOR DE PRECIPITAÇÃO CONTÍNUA PARA A INSTALAÇÃO PILÓTO DA D.E.Q.

Após o término das experiências, tendo-se em vista os resultados satisfatórios obtidos no estudo da precipitação contínua do diuranato de amônio, o passo seguinte foi extrapolar os resultados colhidos para a execução do projeto de um reator químico cuja finalidade será a de efetuar esta precipitação na Instalação Pilóto da D.E.Q. A seguir, descreve-se o procedimento da referida precipitação como deverá ser realizada na instalação acima citada.

Os cálculos efetuados no projeto serão apresentados no Apêndice desta dissertação e foram baseados numa vazão horária de nitrato de urânio nuclearmente puro de 60 l/h proveniente da terceira coluna de reextração da unidade pilóto de extração por solventes, dando uma produção horária de aproximadamente 5,40 kg de urânio precipitado na forma de diuranato de amônio. O reator em questão foi projetado e dimensionado de forma a ser utilizado para precipitação contínua de DUA com NH_3 ou NH_4OH . A alimentação do reator poderá ser feita diretamente da saída da coluna de reextração da unidade pilóto de extração por solventes ou por intermédio de um tanque de espera.

A Figura 13 mostra os detalhes do reator projetado para a referida precipitação em escala pilóto. Este reator acha-se em fase de instalação e deverá ser posto em operação dentro em breve.

V.2. PROCESSO DE PRECIPITAÇÃO CONTÍNUA DO DUA-AGENTE PRECIPITANTE NH_3 ESCALA PILÓTO

Com a experiência adquirida e com o reator projetado e já em

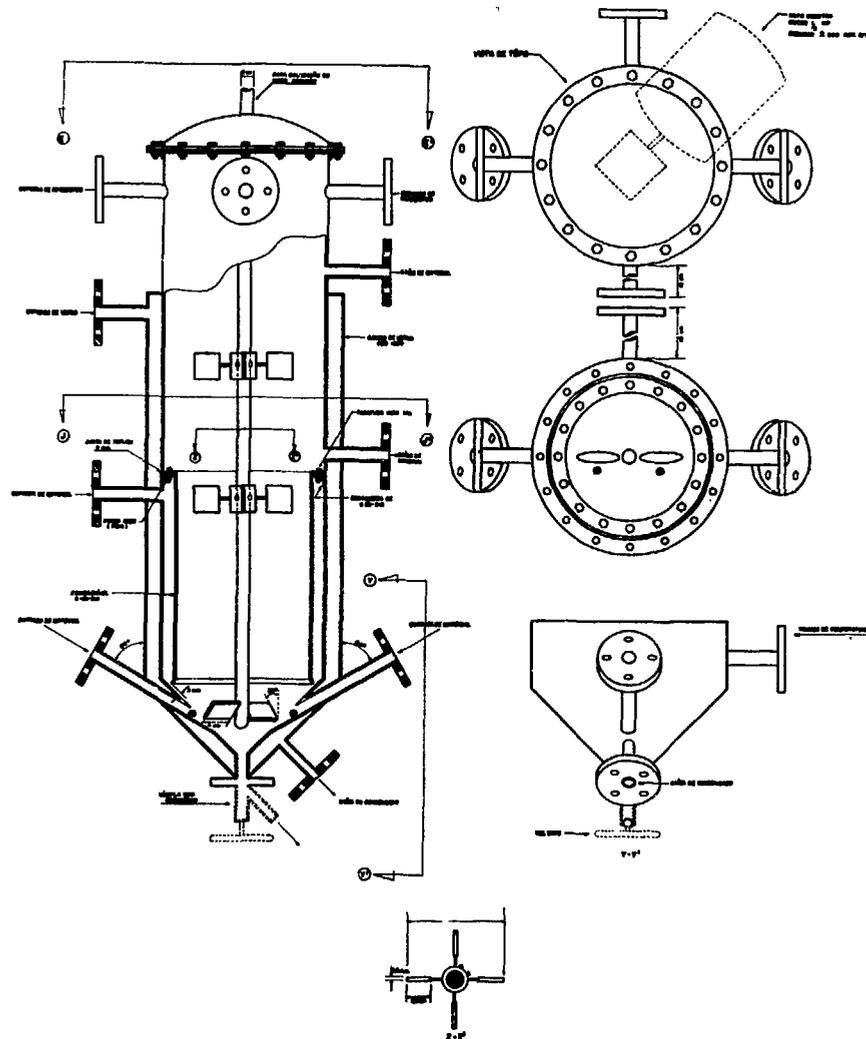


FIGURA 13 - Reator químico para a precipitação contínua de DUA em escala piloto na D.E.Q. (Escala 1:2,5).

fase final de instalação, a unidade piloto de purificação de urânio da D.E.Q. deverá iniciar a precipitação contínua de DUA com a técnica recomendada a seguir.

Como pode ser observado na Figura 14, parte-se de uma solução de nitrato de urânio nuclearmente puro (pH 1,8-2,0 e 73-100 g U/l), proveniente da saída da coluna de reextração (60 l/h) ①, a qual passa pelo decantador ②, caindo diretamente no tanque ③. O nitrato de urânio é então enviado ao tanque de espera ④, por intermédio da bomba (B). Adiciona-se água desionizada em quantidade suficiente para sensibilizar o pHmetro ⑥ e a extremidade perfurada do tubo de gás ⑦ no reator ⑤. Inicia-se a operação aquecendo-se o reator até 55-60°C, pela admissão de vapor ⑧. A seguir, procede-se a alimentação de NU e NH₃ ⑨ no reator. As vazões são controladas por medidores de vazão (M). Decorrido um tempo de residência de 15 minutos, a suspensão de DUA com pH 6,0 passa a fluir pela saída do reator, caindo por gravidade, diretamente no filtro de aço inoxidável ⑩, onde é submetida a filtração contínua. Esgotada a capacidade do filtro ou o estoque no tanque de espera, a operação é interrompida. Se a interrupção for breve, o material poderá ficar no reator, caso contrário deverá ser descarregado no filtro. O filtrado (solução de NH₄NO₃) é lançado no esgoto. Lava-se o precipitado existente no filtro com uma solução 0,05 M de NH₄OH, proveniente do depósito ⑪. Retira-se o DUA do filtro, enviando-se para outro local da instalação piloto, onde proceder-se-á a secagem.

A Figura 15 representa o fluxograma da técnica proposta para a precipitação do diuranato de amônio usando NH₃ gasoso, de acordo com o estudo efetuado nesta dissertação. O fluxograma inclui ainda a alternativa de precipitação do DUA usando-se soluções de NH₄OH como agente precipitante, para o que o reator projetado também se presta.

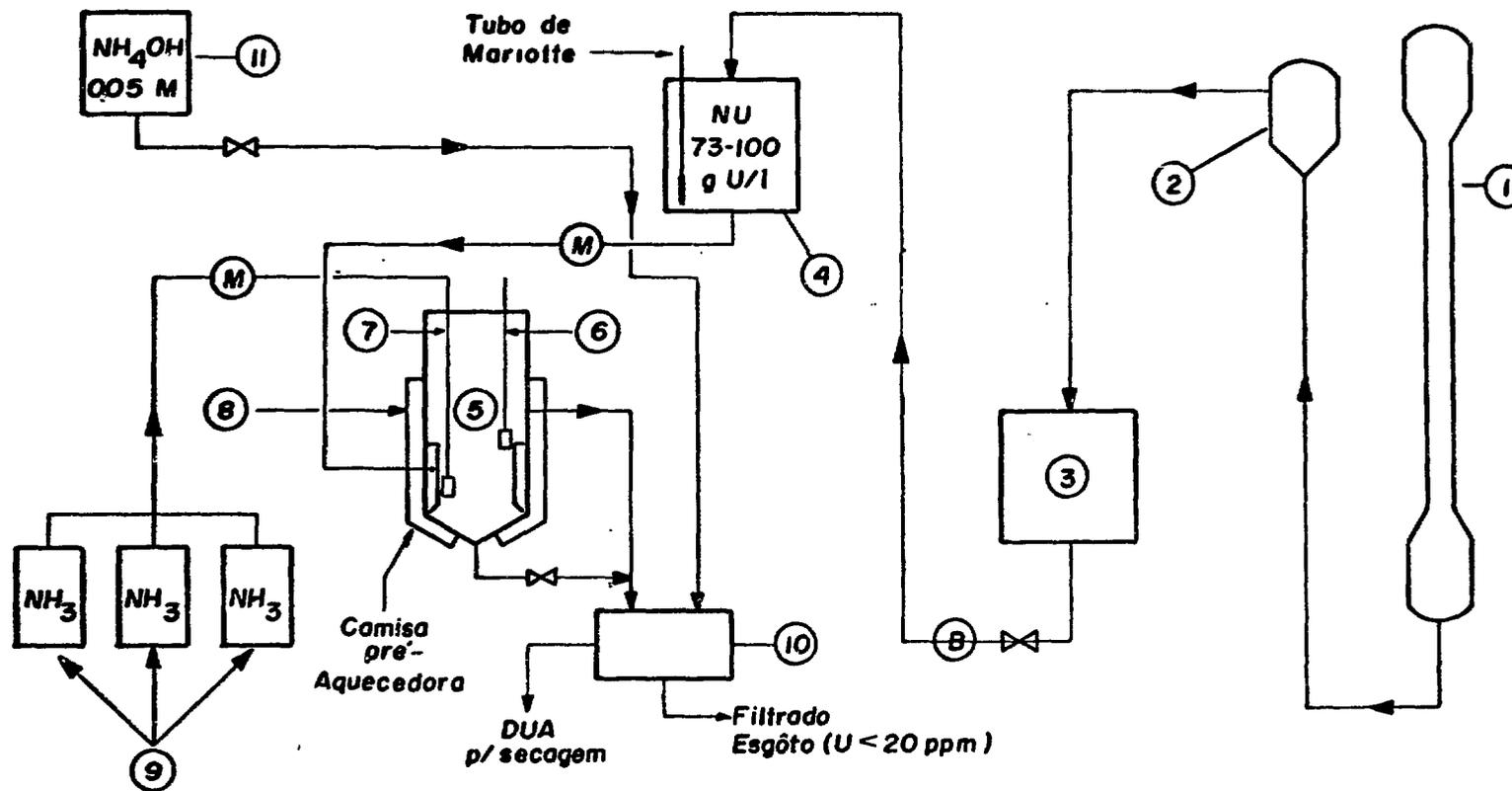


FIGURA 14 - Representação esquemática da precipitação contínua do DUA na instalação piloto da DEQ.

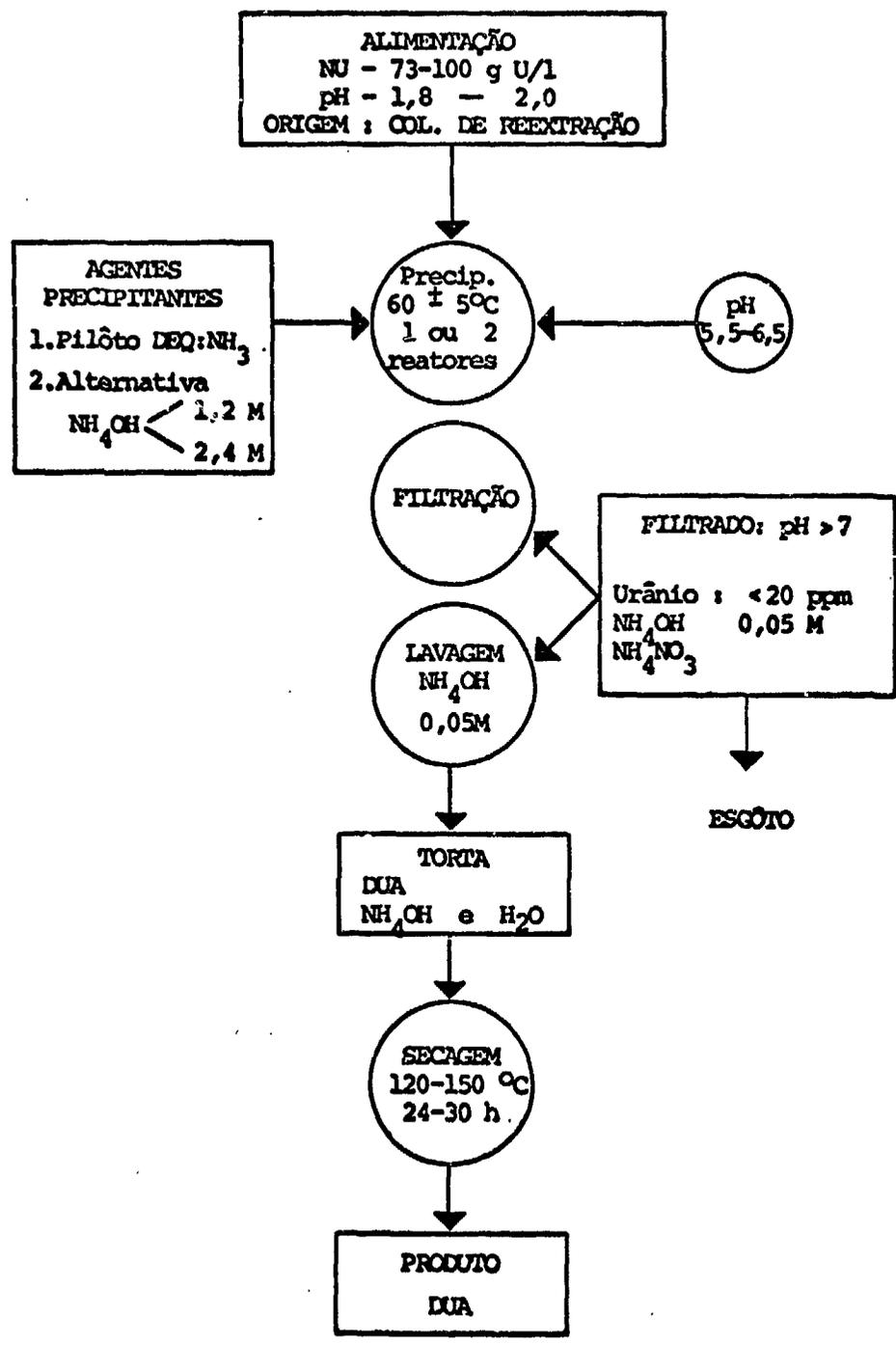


FIGURA 15 - Fluxograma da precipitação contínua do DUA em escala piloto.

CONCLUSÕES

1. O estudo da precipitação contínua do DUA, a partir das soluções de nitrato de urânio nuclearmente puro, provenientes da coluna de reextração da unidade piloto de purificação de urânio por extração com solventes da D.E.Q., e apresentado nesta dissertação, mostrou que a referida precipitação pode ser realizada:

- Em um estágio com solução de NH_4OH 1,4 M ou NH_3 gasoso.
- Em dois estádios com soluções de NH_4OH 1,4 e 2,4 M, respectivamente, em cada estágio.
- Com resultados análogos para os dois tipos de agente precipitante.

2. As melhores condições de precipitação foram as seguintes:

- Concentração da solução de nitrato de urânio 73-100 gU/l.
- Limites de temperatura 60 ± 5 °C.
- pH de saída da suspensão 5,5-6,5.

3. O diuranato de amônio produzido, designado DUAA, apresenta características físicas semelhantes ao sal de igual composição e pureza, produzido normalmente na D.E.Q. por processo batelada, designado DUAN, particularmente no que diz respeito às densidades solta, batida e limite; diâmetro médio de partícula e superfície específica. O DUA obtido é tão aceitável quanto o atualmente produzido na D.E.Q. e con

seqüentemente com as vantagens inerentes ao processo contínuo.

4) Por motivos de ordem econômica, recomenda-se que a operação seja feita em um único estágio, isto porque no 1º estágio, apenas eleva-se o pH da solução de nitrato de urânio de 1,8-2,0 até 2,8, enquanto que a precipitação propriamente dita se realiza no 2º reator. Este fato, eleva o custo do equipamento, devido a duplicidade dos reatores, instrumentação de controle, operação e manutenção, compensando somente no caso de uma imposição do sistema ou na qualidade excepcional do produto obtido, não sendo o caso.

5) O procedimento adotado nesta dissertação, substitui o atual processo em batelada na D.E.Q., evitando suas principais desvantagens, a saber: aumento de trabalho, maior custo operacional e maior dificuldade no controle do produto final. A adaptação a ser feita na unidade piloto da D.E.Q. pode ser realizada facilmente pela utilização do reator projetado, em fase final de instalação e filtro rotativo previsto, sendo o restante do equipamento disponível na Divisão de Engenharia Química.

6) Finalmente, o presente estudo é uma contribuição à técnica de preparação do diuranato de amônio, por intermédio de um processo mais atualizado, dando continuação aos trabalhos de pesquisa realizados na Divisão de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica.

SIGLAS E NOMENCLATURAS EXPLICATIVAS

AISI	American Iron and Steel Institute
APM	Administração da Produção da Monazita
(aq)	Aquosa
BET	Abreviatura do processo de determinação de superfície específica proposto por Brunnauer, Emmet e Teller.
CE	Coluna de extração
CL	Coluna de lavagem
CNEN	Comissão Nacional de Energia Nuclear
CR	Coluna de reextração
DEQ	Divisão de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica, São Paulo.
DFMR	Departamento de Fiscalização do Material Radioativo da CNEN
DMN	Divisão de Metalurgia Nuclear do Instituto de Energia Atômica, São Paulo.
DUA	Diuranato de amônio
DUAA	Diuranato de amônio obtido a partir do nitrato de urânio <u>nu</u> clearmente puro e preparado na parte experimental desta <u>dis</u> sertação.
DUAN	Diuranato de amônio obtido a partir do nitrato de urânio <u>nu</u>

clearmente puro e produzido na Instalação piloto de Extração por solventes da Divisão de Engenharia Química.

DUAS	Diuranato de amônio obtido via sulfato de urânio nuclearmente puro e obtido na instalação piloto de troca iônica da Divisão de Engenharia Química.
DUS	Diuranato de sódio
EDTA	Ácido etileno-diamino-tetracético
FA	Fase aquosa
FO	Fase orgânica
M	Molar
NU	Nitrato de urânio
NUNP	Nitrato de urânio nuclearmente puro
(org)	Orgânica
PUAE	Pacific Uses of Atomic Energy
ORNL	Oak Ridge National Laboratories
TBP	Fosfato de <u>n</u> -tributila
TBP-varsol	Mistura solvente diluente utilizada na extração de urânio
U _{met}	Urânio metálico
UN	United Nations

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BRIL, K.J. (1964). Usina Pilôto de Purificação de Urânio Nuclearmente Puro. Relatório interno da D.E.Q. do Instituto de Energia Atômica de São Paulo.
2. FRANÇA Jr., J.M. Usina Pilôto de Purificação de Urânio por Colunas Pulsadas em Funcionamento no I.E.A. A ser publicado.
3. ABRÃO, A. (1965). Thermogravimetric Behavior of some Uranium Compounds - Application to O:U Ratio Determination. IEA - 105.
4. LIMA, F.W. e A.ABRÃO (1961). Produção de Compostos de Urânio Atômicamente Puros no Instituto de Energia Atômica. IEA - 42.
5. ABRÃO, A. e col .(1970). An Ion-Exchange Pilot Plant for the Preparation of Nuclear Pure Uranium Compounds. Proc. of the 2nd Interamerican Conf. on Mat. Tech. Mexico, 195-202.
6. ABRÃO, A. e J.M. FRANÇA Jr. (1971). Usina Pilôto de Purificação de Urânio por Troca Iônica em Funcionamento no Instituto de Energia Atômica. IEA - 219.

7. ABRÃO, A., J.M.FRANÇA Jr. e J.A.ARAUJO. Precipitação de DUA via Sulfato de Uranilo : Descontaminação do íon SO_4^- por Precipitação Simultânea. A ser publicado.
8. BRIL, K.J. e P.KRUMHOLZ (1960). Produção de Urânio Nuclearmente Puro. Estudo da Descontaminação do Urânio de Tório e das Terras Raras pelo Processo de Extração com Tributilfosfato. Proc. of the 3rd Interamerican Symp. of Peac. App. of Nuc. En. Rio de Janeiro, 37-39.
9. FRANCO, R.R. (1969). Notas de aulas do Curso de Pós-Graduação Mineralogia e Geologia de U, Th e outros Metais Nucleares.
10. SOUZA SANTOS, T.D. e col. (1964). Estudo Experimental das Principais Variáveis para a Produção de Pastilhas de UO_2 para o Reator Sub-Crítico Re-Suco. AEM 20(85), 771.
11. KRUMHOLZ, P. e F. GOTTDENKER (1955). The Uranium from Monazite. Proc. of the 1st Inter.Conf. on the Peac.Uses of At.En. 8, 126.
12. SUTTON, J. (1955). Hydrolysis of Uranyl Ions and the Formation of Sodium Uranates. Inorg. and Nuc. Chem. 1, 68-74.
13. EWING, R.A. e col. (1956). Investigation of Ammonium Uranates. Microficha Contract W-7405.
14. Idem, (1956). Idem. EMI-1115 Report.

15. BRIL, K.J. e P. KRUMHOLZ (1960). Um Processo Industrial de Produção de Urânio Nuclearmente Puro. I. Preparação de Soluções de Nitrato de Uranila a Partir de Uranato de Sódio Bruto por Digestão com Ácido Nítrico. LPO 9.
16. ABRÃO, A. e J.M. FRANÇA Jr. (1968). Preparation of Clear Uranyl Nitrate Solution by Fractional Dissolution of Sodium Diurate. Proc. of the Interamerican Approach. San Antonio. Texas, 104-107.
17. DECROP, J., M.DELANGE e col. (1958). Improvements in the Purification of Uranium Compounds and in the Production of Uranium Metal at Bouchet Factory. Proc. of the 2nd Inter.Conf. on the Peac.Uses of At.En. 4, 10.
18. IPPOLITOVA, E.A., N.I.PECHUROVA, E.N. GRBENNIK (1961). Investigation of the Reaction Process between Uranyl Nitrate and Ammonium Hydroxide. ANL 33 Report Transl., 114-126.
19. HARRINGTON, C.D. e A.E. RUEHLE (1969). Uranium Production Technology. 579 pp. D.Van Nostrand Co, Inc, New Jersey.
20. BEHMOIRAS, J., K.J. BRIL e P.KRUMHOLZ (1961). Produção de Urânio Nuclearmente Puro. LPO 15.
21. BURGER, J.C. e J. Mc N. JARDINE (1958). Canadian Refining Practice in the Production of Uranium Trioxide by Solvent Extraction with Tributyl Phosphate. Proc. of the 2nd Inter. Conf. on the Peac. Uses of At.En. 4, 3.

22. GLUECKAUF, E. e col. (1950). The Solvent Extraction of Uranyl Nitrate. Microficha AERE-C/R-459.
23. BRIL, K.J. e N.U. CAMARGO (1959). Sobre a Estabilização de Diluentes Orgânicos Usados no Processo de Extração de Tório e Urânio com Tributilfosfato. IPO 3.
24. STOLLER, S.M. e R.B. RICHARDS (1961). Reactor Handbook II. 665 pp. Interscience Publishers, Inc. New York, 107-234.
25. FRANÇA Jr., J.M. Estudo Comparativo entre os Rendimentos dos Processos de Purificação por Troca Iônica e Extração por Solventes em Colunas Pulsadas, na Preparação de Urânio Nuclearmente Puro. A ser publicado.
26. BRIL, K.J. e E.CALMON COSTA (1964). Technology of Pulsed Sieve-Plate Extraction Columns. IEA 77.
27. BRIL, S. (1961). Óxidos Cerâmicos. Selecta Química 20, 19-88.
28. RUNFORS, U., N. SCHÖNBERG e R. KESSLING (1958). The Sintering of Uranium Dioxide. Proc. of the 2nd Inter. Conf. on the Peac. Uses of At.En. 6, 605.
29. YATABE, E. e L.C. WATSON (1958). Preparation of UO_2 for Use in Nuclear Reactor Fuel Elements. CRCE-716 (Part II) Report.
30. CURTIS, H.M. (1965). Ammonium Diuranate Filterability. RL-SEP - 924.

31. HARRINGTON, C.D. (1957). Preparation and Properties of Uranium Dioxide Powder. TID-7546-Book 2 - Report, 369-383.
32. LISTER, B.A.J. e G.M.GILLES (1958). The Conversion of Uranyl Nitrate to UO_2 and UF_4 . Prog. in Nuc. En. Serie III - Proc. Chem. 1, 19.
33. WATSON, L.C. (1957). Production of Uranium Dioxide for Ceramic Fuels. TID-7546-Book 2 - Report, 384-401.
34. VUILLEMEY, R. (1962). Contribution a L'Étude Chimique et Technologique de la Précipitation de Diuranate D'Ammonium. Rapport CEA - 2204.
35. GENTILE, P.S. e T.S.COLLOPY (1956). Ammonia Precipitation and Filtration Studies from Uranyl Nitrate Solution. Nu.Sc.Abs. 15, 8862.
36. RUNNALLS, O.J.C. (1959). UO_2 -Fabrication and Properties. Nucleonics, 17(5), 104.
37. KRUMHOLZ, P. e S.BRIL (1959). Estudo das Condições de Precipitação e Filtrabilidade do Diuranato de Amônio obtido por meio de Amônia Gasoso. LPO 6.
38. BRIL, K.J. (1963). Relatório de Viagem de Estudos. Relatório interno da D.E.Q.
39. WIRTHS, G. e L. ZIEHL (1958). Special Problems Connected with the

Production of U Metal and U Compounds. Proc. of the 2nd Inter. Conf. on the Peac. Uses of At. En. 4, 16

40. GELIN, R., H.MOGARD e B.NELSON (1958). Refining of Uranium Concentrate and Production of Uranium Oxide and Metal. Proc. of the 2nd Inter.Conf. on the Peac. Uses of At. En. 4, 36.
41. KIESSLING, R. e U. RUNFORS (1957). Sintering of Uranium Dioxide. TUD-7546 Report, 402.
42. DEPTULA, A. (1962). A study of Composition of Ammonium Uranates. Nukleonika VII, 4.
43. MELLOR, J.W. (1953). Inorganic and Theoretical Chemistry. 944 pp. Longmans, Green and Sons, London., 61, 62.
44. BOURNS, W.T. e L.C. WATSON (1958). Preparation of Uranium Dioxide for Use in Ceramic Fuels. Part I. Batch Precipitation of Ammonium Diuranate. CRCE-716 Report.
45. AINSCOUGH, J.B. e B.W. OLDFIELD (1962). Effect of Ammonium Diuranate Precipitation Conditions on the Characteristics and Sintering Behavior of Uranium Dioxide. J.Appl.Chem. 12,418-24.
46. MOORE, N.C. e J.B. HUFFADINE (1959). The Future of Ceramics as Nuclear Fuel. Part I. Nuc. Power 4 (37), 86.
47. HALLE, L. e col. (1963). UO₂ - Type Fuel Elements for Water Cool

led Reactors Manufacturing and Cost Considerations. Proc. VIII Cong. Nuc. Roma, 21-45.

48. GORDON, L, M.L. SALUTSKY e H.H.WILLIARD (1959). Precipitation from Homogeneous Solution. 187 pp. John Wiley e Sons, Inc. London.
49. BRIL, K.J. e col. (1959). Métodos Analíticos para o Contrôlo do Processamento Químico de Urânio e Tório, IPO 2.
50. GORDFUNKE, E.H.P. e A.A. GIESSEN (1964). Texture and Reactivity of Uranium Oxides. Separat 3552.
51. WILKINSON, W.D. (1961). Notas elaboradas por T.D.S.Santos. Combustíveis Cerâmicos e Grafita. CNEN-1-EN.
52. HOLDER, J. e C.BRANN (1963). Characterization de Poudres Uranifères en vue de la Precipitation de Bioxyde Fritttable. Proc. VIII Cong. Nuc. Roma, 307-321.
53. HAYDT, H.M. e col. (1970). Sintering of Uranium Dioxide: Influence of Characteristics of the Powders. Proc. of the 2nd Interamerican Conf. on Mat. Tech. Mexico, 199.
54. BELLE, J. (1958). Properties of Uranium Dioxide. Proc. of the 2nd Un. Nat. Int. Conf. on the Peac. Uses of At. En. 6, 569.
55. ANDERSON, J.S. e col. (1952). The Properties and Microstructure of Uranium Dioxide; their Dependence upon the Mode of Preparation. AERE C/R 886 Report.

56. NISHIOKA, I. e col. (1969). Nota Preliminar sôbre a Caracterização de UO_2 para a Fabricação de Elementos Combustíveis. Apresentado no XXIV Cong. An. da AEM, São Paulo.
57. CHALDER, G.H. e col. (1958). The Fabrication and Properties of Uranium Dioxide Fuel. Proc. of the 2nd Un. Nat. Int. Conf. on the Peac. Uses of At. En. 6, 590
58. SOUZA SANTOS, T.D., H.M. HAYDT e C.T. FREITAS (1965). Fabricação dos Elementos Combustíveis de UO_2 para o Conjunto Sub-Crítico Re-Suco. IEA 92.
59. RODDEN, C.J. (1950). Analytical Chemistry of the Manhattan Project. 748 pp. Mc Graw-Hill Book Company, Inc., 221. Método para a determinação de Silício adaptado pela D.E.O. do IEA.
60. G. CHARLOT (1966). Les Méthodes de la Chimie Analytique. Analyse Quantitative Minérale. 1023 pp, Masson et Cie, Éditeurs, Paris, 854-855.
61. ALLPORT, N.L. e J.W. KEYSER (1957). Colorimetric Analysis. 423 pp. Chapman e Hall Ltd., Londres.
62. BRIL, K.S. e L. FEDERGRÜN (1965). Purificação de Urânio, Absorção de Molibdênio, sôbre o Carvão Ativo. IEA 117
63. RODDEN, C.J. (1964). Analysis of Essential Nuclear Reactor Materials. 1280 pp. USAEC., 818. Método para a determinação de ferro adaptado pela D.E.O. do I.E.A.

64. FEDERGRÜN L. e A.ABRÃO (1968). Determinação Espectrofotométrica de Boro em Urânio, Alumínio e Magnésio. Extração de Tetrafluorborato de Monometiltionina. IEA 165.
65. LEVENSPIEL, O. (1966). Chemical Reaction Engineering. 501 pp. John Wiley e Sons. Inc. Ed., N.York.
66. Typical Properties of Canadian Uranium Products. Refinaria Canadense de Port Hope.
67. CIOLA, R. (1970). Introdução à Catálise. Parte I. Centro de Pesquisas da Refinaria União nº 77.
68. FREITAS, C.T. (1971). Sinterização de Urânio em Atmosfera Redutora. Bol. ABC 68 (No prelo).
69. SAUTERON, J. (1965). Les Combustibles Nucléaires. 530 pp. Hermann, Paris.

APÊNDICE ACÁLCULO DO REATOR PARA PRECIPITAÇÃO CONTÍNUA DO DUA EM ESCALA PILÔTO

O objetivo é demonstrar como foi realizado o dimensionamento do reator, admitindo-se uma alimentação de 60 l/h de solução de nitrato de urânio nuclearmente puro, proveniente da saída da coluna de reextração da Instalação Pilôto de purificação por Solventes da DEQ. De acordo com os cálculos efetuados, pode-se tratar 708 kg de diuranato de amônio por mês (para uma vazão de 60 l/h da FA da coluna de reextração), utilizando os seguintes volumes úteis:

1ª saída do reator - 31,2 l

2ª saída do reator - 53,2 l

Tem-se duas alternativas, a saber:

1. Utilizar um trocador de calor diretamente na linha de ali mentação do reator químico de precipitação, operando-se por via direta o material que sai continuamente da coluna de reextração (NU).

2. Usar um tanque de espera para a estocagem da solução de ni trato de urânio para alimentar o reator de precipitação . Neste caso faz-se o aquecimento da solução por intermédio de uma cam isa de vapor no reator de precipitação, utilizando-se a linha de vapor da Instalação Pilôto da DEQ.

Deu-se preferência a esta última alternativa, por ser a mais prática, como pode ser visto na Figura 14.

CÁLCULOS

1. Volume útil no reator em função do tempo de residência (15 minutos, reator com duas saídas diferentes).

Expressão utilizada : $V_1 = \frac{\pi}{4} d^2 h$

$$V_2 = \frac{\pi r^2 h}{3}$$

Sendo:

$$V_u = V_1 + V_2 = \text{volume útil no reator até a 1ª saída (cm}^3\text{)}.$$

d = diâmetro do reator (cm)

h = altura (cm)

r = raio (cm)

1ª Saída

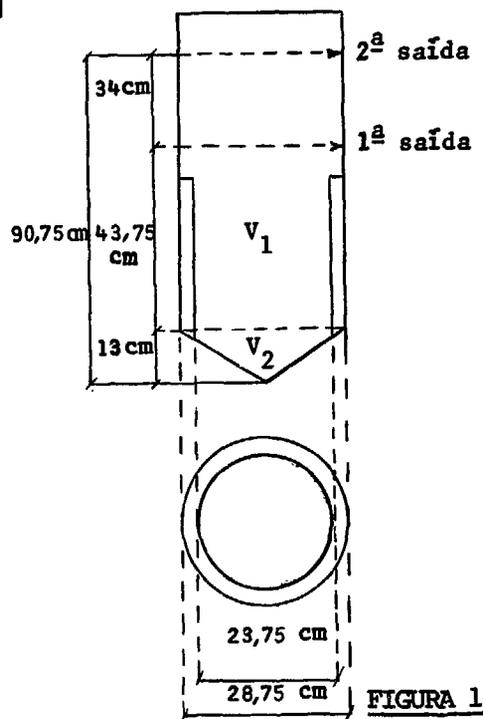


FIGURA 1

$$V_1 = 0,785 \times 826,6 \text{ cm}^2 \times 43,75 \text{ cm} = 28.389,4 \text{ cm}^3$$

$$V_2 = \frac{3,14 \times 206,5 \text{ cm}^2 \times 13 \text{ cm}}{3} = 2809,7 \text{ cm}^3$$

$$V_u = 28,4 + 2,8 = 31,2 \text{ litros}$$

2ª Saída

$$V = 0,785 \times 826,6 \times 34 = 22062,6 \text{ cm}^3$$

$$V_u = 53,2 \text{ litros}$$

2. Vazão do Nitrato de Urânio (tempo de residência = 15 min)

1ª Saída

$$v_{(NU)} = \frac{V_u}{t_r}$$

Sendo : $v_{(NU)}$ = vazão de nitrato de urânio (l/min).

t_r = tempo de residência (min) = 15

V_u = volume útil do reator (l) (1)

$$v_{(NU)} = \frac{V_u}{t_r} = \frac{31,2 \text{ l}}{15 \text{ min}} = 2,1 \text{ l/min}$$

2ª Saída

$$v_{(NU)} = \frac{53,2 \text{ l}}{15 \text{ min}} = 3,5 \text{ l/min}$$

3. Camisa interna de alimentação.

A) Volume da corôa interna

$$V = \frac{\pi h}{4} (D^2 - d^2) = 0,785 h (D^2 - d^2)$$

$$= 0,785 \times 42,5 \text{ cm} (826,6 \text{ cm}^2 - 564 \text{ cm}^2) = 8770,8 \text{ cm}^2$$

$$V = 8,8 \text{ litros}$$

B) Tempo de Permanência da Solução de Nitrato de Urânio na corôa interna.

1ª Saída

$$T_p = \frac{V}{v_{(NU)}}$$

T_p = Tempo de permanência (min)

V = Volume da corôa interna (l) = 8,8

$v_{(NU)}$ = Vazão de nitrato de urânio (l/min) = 2,1

$$T_p = \frac{8,8 \text{ l}}{2,1 \text{ l/min}} = 4,2 \text{ min}$$

2ª Saída

$$T_p = \frac{8,8 \text{ l}}{3,5 \text{ l/min}} = 2,5 \text{ min}$$

4. Espessura da chapa do reator

$$E_{\min} = \frac{D_p}{T \frac{\sigma_{rt}}{F_s} K}$$

(fórmula empírica)

Onde:

E_{\min} = espessura mínima da chapa (mm)

p = pressão de trabalho (atm)

T = temperatura da operação ($^{\circ}\text{C}$)

σ_{rt} = tensão de ruptura (kg/mm^2)

F_s = fator de segurança (1,5 a 6)

K = coeficiente de costura - solda (0,5 a 0,9)

D = diâmetro do reator químico (mm)

$$E_{\min} = \frac{287,5 \text{ mm} \times 1 \text{ atm}}{80^\circ\text{C} \times \frac{15,5}{3} \times 0,7} = 1 \text{ mm} \text{ (espessura mínima)}$$

Observação: Esta fórmula não leva em consideração as condições mecânicas de operação, a saber : rigidez, vibração, peso. Portanto, dimensionou-se o reator com uma espessura de chapa de 2,0 mm (aço inoxidável 304 $\sigma_{rt} = 15,5 \text{ kg/mm}^2$)

5. Peso do Equipamento

Em primeiro lugar determinam-se os diferentes volumes do material empregado.

Corpo do Reator

A_1 = área lateral (cm^2)

V = volume (dm^3)

V_1 = volume lateral (dm^3)

e = espessura (cm)

$$A_1(1) = 2 \pi r h = 6,283 \times 14,37 \text{ cm} \times 105 \text{ cm}$$

$$A_1(1) = 9479,4 \text{ cm}^2$$

$$A_1(2) = \pi r m$$

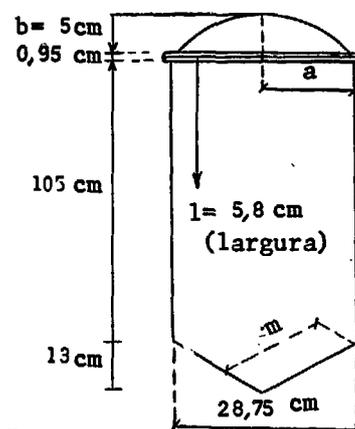


FIGURA 2

$$m = \sqrt{h^2 + \left(\frac{d}{2}\right)^2} = \sqrt{13^2 + \frac{28,75^2}{2^2}}$$

$$m = 19,38$$

$$A_{1(2)} = 3,14 \times 14,37 \times 19,38 = 874,4 \text{ cm}^2$$

$$V_1 = A_{1(\text{total})} \times e$$

$$A_{1(\text{total})} = A_{1(1)} + A_{1(2)} = 10353,8 \text{ cm}^2$$

$$V_1 = 10353,8 \text{ cm}^2 \times 0,20 \text{ cm} = 2070,76 \text{ cm}^3$$

$$V_1 = 2,07 \text{ dm}^3 \text{ (volume da chapa do corpo do reator).}$$

Tampa do reator (semi-elíptica)

Corôa da tampa do reator (duas)

$$V = \frac{\pi h}{4} (D^2 - d^2) = 0,785 \times 0,952 \text{ cm} (1260,25 \text{ cm}^2 - 882,09 \text{ cm}^2) \\ = 282,59 \text{ cm}^3.$$

$$\text{Sendo duas corôas} : 2 \times 282,59 \text{ cm}^3 = 565 \text{ cm}^3$$

$$V = 0,57 \text{ dm}^3 \text{ (volume da corôa da tampa)}$$

Parte superior da tampa (semi-elíptica)

$$A_1 = \frac{4 \pi}{\sqrt{2}} \times b \sqrt{a^2 + b^2} \text{ (vide Figura 2)}$$

$$\begin{aligned} d &= 29,7 \text{ cm} \\ D &= 35,5 \text{ cm} \\ h &= 0,95 \text{ cm} \end{aligned}$$

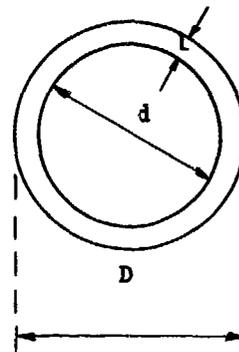


FIGURA 3

$$a = \frac{28,75}{2} = 14,37 \text{ cm e } b = 5 \text{ cm}$$

$$A_1 = \frac{4 \times 3,14}{\sqrt{2}} \times 5 \sqrt{217,56 + 25}$$

$$A_1 = 691,08 \text{ cm}^2$$

$$\frac{A_1}{2} = (\text{semi-elíptica}) = 345,54 \text{ cm}^2$$

$$V_1 = A_1 \times e = 345,54 \times 0,2 = 69,10 \text{ cm}^3 \text{ ou } V_1 = 0,07 \text{ dm}^3$$

Eixo do Agitador do Reator

$$V = 0,785 h d^2 = 0,785 \times 125 \text{ cm} \times 5,06 \text{ cm}^2 = 496,48 \text{ cm}^3$$

$$V = 0,50 \text{ dm}^3 \text{ (volume do eixo do agitador).}$$

Camisa de Vapor

$$A_{1(1)} = 2 \pi r h = 6,283 \times 17,75 \text{ cm} \times 75,5 \text{ cm} \\ = 8419,76 \text{ cm}^2$$

$$A_{1(2)} = \pi r m$$

$$m = \sqrt{h^2 + \left(\frac{d}{2}\right)^2} = \sqrt{306,25 + \frac{1260,25}{4}} \\ = 24,93 \text{ cm.}$$

$$A_{1(2)} = 3,14 \times 17,75 \text{ cm} \times 24,93 \text{ cm} \\ = 1389,34 \text{ cm}^2$$

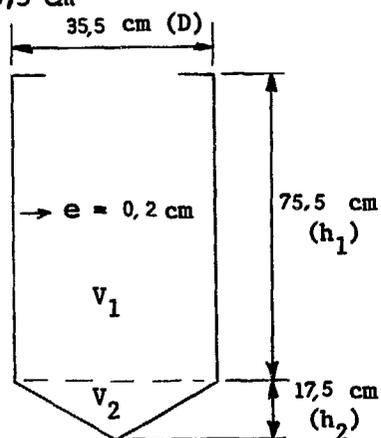


FIGURA 4

$$A_1(\text{total}) = A_1(1) + A_1(2) = 9809,10 \text{ cm}^3$$

$$V_1 = A_1(\text{total}) \times e = 9809,10 \times 0,2 = 1961,82 \text{ cm}^3$$

$$V_1 = 1,97 \text{ dm}^3 \text{ (volume lateral da camisa de vapor)}$$

Camisa Interna do Reator

$$A_1 = 2 \pi r h = 6,283 \times 12,5 \text{ cm} \times 44,25 \text{ cm}$$

$$= 3474,95 \text{ cm}^2$$

$$V_1 = A_1 \times e = 3474,95 \times 0,20 = 694,99 \text{ cm}^3$$

$$V_1 = 0,70 \text{ dm}^3 \text{ (volume lateral da camisa interna do reator).}$$

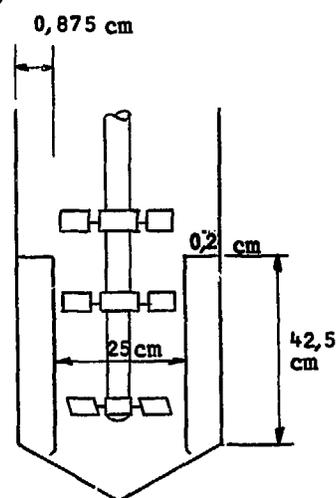


FIGURA 5

Volume das aletas (3 corôas, 10 placas ; $e = 0,40 \text{ cm}$; $4,00 \text{ cm} \times 3,50 \text{ cm}$)

corôas

$$V = \frac{\pi h}{4} (D^2 - d^2)$$

$$V = 0,785 \times 3,5 \text{ cm} (12,25 \text{ cm}^2 - 6,25 \text{ cm}^2) = 16,44 \text{ cm}^3$$

$$3V = 49,32 \text{ cm}^3$$

placas

$$V = a \times b \times e = 4 \text{ cm} \times 3,5 \text{ cm} \times 0,4 \text{ cm} = 5,6 \text{ cm}^3$$

$$\text{sendo 10 placas} = 56 \text{ cm}^3$$

$$V(\text{total}) = V(\text{corôas}) + V(\text{placas}) = 49,32 + 56 = 105,32 \text{ cm}^3$$

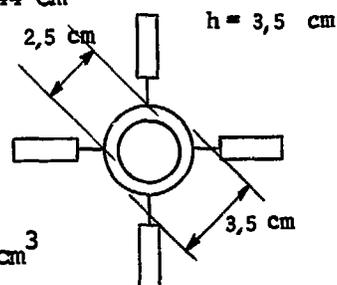


FIGURA 6

$$V_{(\text{total})} = 0,11 \text{ dm}^3 \text{ (volume total das aletas)}$$

Volume da Parede do Tubo de Gás (NH₃)

$$\text{Tubo } 1/2'' = 12,7 \text{ mm} \quad h = 45,75 \text{ cm}$$

$$e = 1 \text{ mm} = 0,1 \text{ cm} \quad r = 0,635 \text{ cm}$$

$$A_1 = 2 \pi r h = 6,283 \times 0,635 \times 45,75 = 182,52$$

$$V_1 = 182,52 \times 0,1 = 18,25 \text{ cm}^3$$

$$V_1 = 0,02 \text{ dm}^3 \text{ (volume da parede do tubo de gás)}$$

Flanges

Consideram-se uma corôa e um tubo

10 corôas com espessura de 0,8 cm

5 tubos de 1/2'' = 1,27 cm (e = 1 mm)

5 tubos de 3/4'' = 1,90 cm (e = 1 mm)

$$\text{corôas} \quad v = \frac{\pi h}{4} (D^2 - d^2)$$

1/2'' (5)

$$V = 0,785 \times 0,8 (100 - 1,61) = 61,78 \text{ cm}^3$$

sendo

$$5 = 5 \times 61,78 = 308,90 \text{ cm}^3$$

3/4'' (5)

$$V = 0,785 \times 0,8 (100 - 3,6) = 60,53 \text{ cm}^3$$

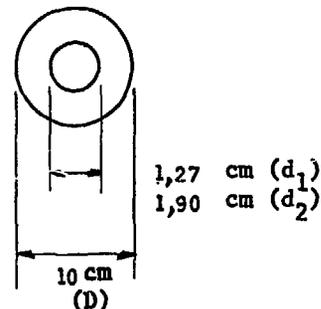
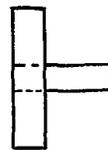


FIGURA 7

$$\text{sendo : } 5 = 5 \times 60,53 = 302,65 \text{ cm}^3$$

$$V_{(\text{total})} = 308,90 + 302,65 = 611,55 \text{ cm}^3$$

Tubos

$$2 \text{ tubos de } 1/2''; h = 18,75 = 37,50 \text{ (2)}$$

$$3 \text{ tubos de } 1/2''; h = 11,25 = \underline{33,75} \text{ (3)}$$

$$\text{total } 71,25 \text{ cm}$$

$$5 \text{ tubos de } 3/4''; h = 11,25 = 56,25 \text{ (5) cm}$$

$$1,27 \text{ cm}$$

$$A_1 = 2 rh = 6,283 \times 0,635 \times 71,25 = 283,57 \text{ cm}^2$$

$$V_1 = 28,35 \text{ cm}^3$$

$$1,90 \text{ cm}$$

$$A_1 = 6,283 \times 0,95 \times 56,25 = 335,25 \text{ cm}^2$$

$$V_1 = 33,52 \text{ cm}^3$$

$$V_{(\text{flange})} = 308,90 + 302,65 + 28,35 + 33,52 = 673,42 \text{ cm}^3 \quad V_1 = 0,67 \text{ dm}^3$$

(lateral)

Corôa do Mancal do Eixo na Tampa do Reator

$$V = 0,785 h (D^2 - d^2)$$

$$V = 0,785 \times 1,5 (115,56 - 3,6) = 131,83 \text{ cm}^3$$

$$V = 0,13 \text{ dm}^3$$

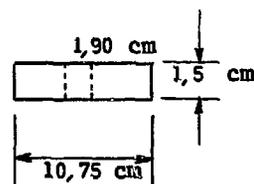


FIGURA 8

Flange Superior do Reator (alimentação de NH_3)

Consideram-se duas corôas e um tubo

Corôa

$$V = 0,785 \times 0,8 (56,25 - 12,25) = 27,63 \text{ cm}^3$$

$$V = 2 \times 27,63 = 55,26 \text{ cm}^3$$

Tubo

$$A_1 = 2 \pi r h = 6,283 \times 1,75 \times 11,25 = 123,70 \text{ cm}^2$$

$$V_1 = 123,70 \times 0,1 = 12,73 \text{ cm}^3$$

$$V_{(\text{corôas} + \text{tubo})} = 67,99 \text{ cm}^3 = 0,07 \text{ dm}^3$$

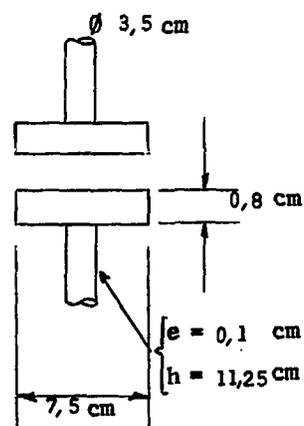


FIGURA 9

RESUMO DOS VOLUMES DO MATERIAL DE CONSTRUÇÃO DO REATOR

Corpo do reator (lateral)	2,07 (dm ³)
Corôa da tampa do reator	0,57
Parte superior da tampa (lateral)	0,07
Eixo do agitador	0,50
Camisa de vapor (lateral)	1,97
Camisa interna do reator (lateral)	0,70
Corôas e aletas do eixo	0,11
Tubo de gás NH ₃ (lateral)	0,02
Flanges (lateral)	0,67
Corôa do mancal do eixo na tampa do reator	0,13
Flange superior de alimentação (NH ₃)	0,07
total	6,88 dm ³

Pêso do Equipamento

$$P = V_e \times \delta \quad , \text{ onde}$$

$P =$ peso do equipamento (kg)

$V_e =$ volume do equipamento (dm^3) = 6,88

$\delta =$ peso específico de aço inox 304 (kg/dm^3) = 7,9

$P = 6,88 \text{ dm}^3 \times 7,9 \text{ kg}/\text{dm}^3 = 54,35 \text{ kg}$

6. Quantidade de Calor Absorvida pelo Equipamento

$$Q = P C_p (t_2 - t_1), \text{ onde}$$

$Q =$ quantidade de calor (kcal)

$P =$ peso do equipamento (kg) = 54,35

$C_p =$ calor específico de aço inox ($\text{kcal}/\text{kg} \text{ } ^\circ\text{C}$) = 0,12

$t_2 - t_1 =$ diferença de temperatura durante a operação ($^\circ\text{C}$) = $80 - 20 = 60$

$Q = 54,35 \text{ kg} \times 0,12 \text{ kcal}/\text{kg} \text{ } ^\circ\text{C} (80 - 20) \text{ } ^\circ\text{C} = 391,20 \text{ kcal}$

7. Cálculo da quantidade de vapor horária para aquecer 60 l/h de nitrato de urânio.

Usa-se vapor de $1,5 \text{ kg}/\text{cm}^2$ ($t = 110,8^\circ\text{C}$) para aquecer a solução de 20 até 60°C . Presume-se que no processo utiliza-se apenas o calor latente de condensação.

$U =$ coeficiente global de transmissão de calor ($\text{kcal}/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C}$) = 500 (para aço inox).

$C_p =$ Calor específico do nitrato de urânio ($\text{kcal}/\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}$) = 1,15

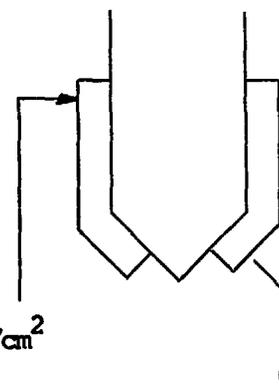
ρ = densidade da solução de nitrato de urânio (g/cm^3) = 1,125 (média)

m = massa do nitrato de urânio (g)

V = volume de nitrato de urânio (cm^3)

h_g = entalpia do vapor saturado e seco (kcal/kg)

h_f = entalpia do líquido (kcal/kg)



vapor 1,5 kg/cm²

$$h_g = 642,8 \text{ kcal/kg}$$

$$T_s = 110,8^\circ\text{C}$$

$$h_f = 110,9 \text{ kcal/kg}$$

$$T_s = 110,8^\circ\text{C}$$

A) Calor necessário ao processo.

Calor da solução de nitrato de urânio

$$Q_s = m C_p (t_2 - t_1)$$

$$m = V = 1,125 \text{ g/cm}^3 \times 60000 \text{ cm}^3$$

$$m = 67500 \text{ g} = 67,50 \text{ kg}$$

$$Q_s = 67,50 \text{ kg} \times 1,15 \text{ kcal/kg}^\circ\text{C} \times 40^\circ\text{C} = 3105 \text{ kcal}$$

Calor total

$$Q_t = Q_e + Q_s = 391 \text{ kcal} + 3496 \text{ kcal} = 3496 \text{ kcal}$$

B) Cálculo da área de aquecimento.

$$A = \frac{Q_t}{U \Delta t_m} \quad \text{onde}$$

A = área de aquecimento (m^2)

$$Q_t = \text{quantidade total de calor do processo (kcal)} = 3494$$

$$U = \text{coeficiente global de transmissão de calor (kcal/m}^2 \text{ h } ^\circ\text{C)} \\ = 500 \text{ (aço inoxidável)}$$

$$\Delta t_m = \text{temperatura média (meio dividido por uma diapa) (}^\circ\text{C)}$$

$$t_v = \text{temperatura do vapor (}^\circ\text{C)} = 111$$

$$t_i = \text{temperatura inicial do nitrato de urânio (}^\circ\text{C)} = 20$$

$$t_f = \text{temperatura final do nitrato de urânio (}^\circ\text{C)} = 60$$

$$\Delta t_m = \frac{(t_v - t_i) - (t_v - t_f)}{2,3 \log \frac{t_v - t_i}{t_v - t_f}}$$

$$\Delta t_m = \frac{(111-20) - (111-60)}{2,3 \log \frac{(111-20)}{(111-60)}} = \frac{40 \text{ }^\circ\text{C}}{2,3 (\log 1,9590 - \log 1,7075)}$$

$$\Delta t_m = 69 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$A = \frac{3496 \text{ kcal}}{500 \text{ kcal/m}^2 \text{ h } ^\circ\text{C} \times 69 \text{ }^\circ\text{C}} = 0,1013 \text{ m}^2$$

C) Consumo horário de vapor no processo

$$C = \frac{Q_t}{h_g - h_f}$$

C = consumo horário de vapor (kg/h).

$$C = \frac{3496 \text{ kcal/h}}{642,8 \text{ kcal/h} - 110,9 \text{ kcal/kg}} = 6,57 \text{ kg/h}$$

7. Cálculo do Diâmetro da Tubulação de Vapor

$$V = vS$$

$$V = \text{vazão (m}^3/\text{h)}$$

$$v = \text{velocidade do fluxo de vapor (m/s)}$$

$$S = \text{área da seção do tubo (cm}^2\text{)}$$

1 kg de vapor P = 2,5 atm (ab) = 0,697 m³ a 127,8°C velocidade ótima do fluxo de vapor, sem ocasionar trepidação na tubulação = 20 m/s

$$1 \text{ kg/h vapor} \dots\dots\dots 0,697 \text{ m}^3$$

$$6,57 \text{ kg/h} \dots\dots\dots x \qquad x = 4,58 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$V = \frac{4,58 \text{ m}^3/\text{h}}{3600 \text{ s/h}} = 0,0012 \text{ m}^3/\text{s}$$

$$S = \frac{0,0012 \text{ m}^3/\text{s}}{20 \text{ m/s}} = 0,00006 \text{ m}^2$$

$$S = 0,60 \text{ cm}^2$$

$$S = \frac{\pi d^2}{4} = 0,785 d^2 \qquad d^2 = \frac{0,60 \text{ cm}^2}{0,785} = 0,76 \text{ cm}^2 \qquad d = \sqrt{0,76}$$

$$d \approx 0,87 \text{ cm}$$

Observação: Pode-se utilizar tubulação de 1/2" (12,7 cm).

8. Consumo horário de NH₃ na precipitação contínua de DUA (Es
tequiométrico)



$$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 = 394$$

$$\text{NH}_3 = 17 \times 6 = 102$$

$$(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7 = 624$$

$$102 \text{ kg NH}_3 \dots\dots\dots 624 \text{ kg } (\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$$

$$\frac{102}{624} : \frac{624}{624}$$

0,1634 kg NH ₃	:	1 kg (NH ₄) ₂ U ₂ O ₇
---------------------------	---	--

P/60 l/h de NU (~ 90 g U/l)

$$60 \frac{1}{h} \times 90 \text{ g } \frac{\text{U}}{1} = 5400 \text{ g U/h}$$

5,4 kg U/h

Quantidade de U no (NH₄)₂U₂O₇

$$476 \text{ kg U} \dots\dots\dots 624 \text{ kg } (\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$$

$$5,4 \dots\dots\dots x$$

$$x = \frac{5,4 \times 624}{476} = \frac{3369,60}{476} = 7,0789$$

$$f(\text{transformação}) = \frac{7,0789}{5,4} = 1,3109$$

$$\begin{array}{rcl} 0,1634 \text{ kg NH}_3 & \dots\dots\dots & 1 \text{ kg (NH}_4\text{)}_2\text{U}_2\text{O}_7 \\ x & \dots\dots\dots & 7,0789 \end{array}$$

$$x = 7,0789 \times 0,1634 = 1,1566$$

$$\text{Consumo de NH}_3/\text{h} = 1,15 \text{ kg/h}$$

9. Produção mensal de DUA (60 l $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2/\text{h}$)

Observação : Trabalhando 5 horas por dia, 5 dias por semana (25 horas se manais e 100 h/mês).

Consumo de NH₃

$$1,1566 \text{ kg/h} \times 100 \text{ h} = 115,66 \text{ kg de NH}_3 \text{ (mensal)}$$

$$\text{Consumo de UO}_2(\text{NO}_3)_2 - 6000 \text{ l (mensal)}$$

Produção de DUA no reator

$$5,4 \text{ kg U/h} \times f (1,3109 \text{ DUA/U}) = 7,0788 \text{ kg DUA/h.}$$

$$707,88 \text{ kg DUA/mês}$$

