

ANTONIO GUILHERME SCHWANSEE RIBAS

TECNOLOGIA DE PREPARAÇÃO DE UO_2 APROPRIADO PARA CONVERSÃO A UF_4

↓
Dissolvido de
uranio(IV)

↓
tetrafluoreto
de urânio

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo, para a obtenção do
título de "Mestre em Engenharia"

ORIENTADOR
Prof. Dr. Alcídio Abrão



A Emilia,
Ricardo e Alexandre

AGRADECIMENTOS

A todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho, o reconhecimento do autor.

Quelemos agradecer em particular aos Engenheiros Adelino Cusiól Filho, Mauro Renato Vaz e Paulo André Ibaldo Dargélio pela sua dedicada colaboração, tanto na execução de grande parte das experiências como também pelo grande número de sugestões recebidas.

Agradecimentos especiais são devidos, também, à COMBUSTOL S.A. INDÚSTRIA E COMÉRCIO, que fabricou parte dos equipamentos, cuja valiosa colaboração contribuiu decididamente para que este trabalho pudesse ser realizado.

Ao Prof. Dr. Rui Ribeiro Franco, Diretor do Departamento de Ensino e Formação do IEA, nossa profunda gratidão pelo estímulo e incentivo recebidos durante o transcorrer do Curso de Mestrado.

Ao Prof. Dr. Alcídio Abrão, Diretor do Departamento de Engenharia Química do IEA, sincero reconhecimento pelo incentivo, sugestões e orientação na execução desta dissertação.

RESUMO

O presente trabalho apresenta um estudo de preparação de dióxido de urânio apropriado para conversão em UF_4 , a partir de diuranato de amônio, utilizando NH_3 anidro como agente redutor.

O objetivo desse estudo foi o de adquirir experiência no campo da tecnologia de preparação de UO_2 e determinar as melhores condições de obtenção desse produto, dentro do esquema proposto, que possibilitassem a instalação de uma unidade experimental semi-piloto para treinamento e produção em pequena escala.

As experiências foram executadas em equipamento de laboratório operando em regime descontínuo (batelada), sendo estudadas as seguintes variáveis experimentais: temperatura e tempo de calcinação do diuranato, velocidade de aquecimento, temperatura e tempo de redução, consumo e vazão de NH_3 .

A determinação das melhores condições de operação foi estudada em função do efeito das variáveis experimentais sobre as características físicas e químicas dos óxidos obtidos, particularmente a relação O/U e a superfície específica, e correlacionando-se essas propriedades com o rendimento da reação de conversão desses óxidos a UF_4 .

ABSTRACT

This paper describes a study of preparation of uranium dioxide appropriate for conversion to UF_4 , from ammonium diuranate, using anhydrous NH_3 as the reducing agent.

The main purpose is to get experience in the UO_2 preparation technology and fix the operation conditions, in order to install an experimental apparatus for training and small production.

The experiences were carried at laboratory scale and the experimental parameters studied were the following: temperature and time of diuranate decomposition, heating rate, temperature and time of reduction, NH_3 excess and flow rate.

The best operation conditions were fixed as function of the experimental parameters over the physical and chemical characteristics of the oxides, mainly O/U ratio and specific area, associating this properties to the conversion yield to UF_4 .

ÍNDICE

	Página
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO I - GENERALIDADES SOBRE O PROCESSAMENTO DE URÂNIO	
I.1 INTRODUÇÃO	3
I.2 ETAPAS DE PROCESSAMENTO	3
I.3 PURIFICAÇÃO DE URÂNIO	5
I.3.1 Dissolução ácida do concentrado	7
I.3.2 Purificação por extração com solventes	8
I.3.3 Purificação por troca iônica	9
I.3.4 Precipitação do diuranato de amônio	9
CAPÍTULO II - PREPARAÇÃO E PROPRIEDADES DO UO_2	
II.1 INTRODUÇÃO	11
II.2 PREPARAÇÃO DE UO_3	12
II.2.1 Desnitração de nitrato de urânio	12
II.2.2 Decomposição térmica de ácido peroxiurânico	12
II.2.3 Decomposição térmica de tricarbonato de urânio e amônio	13
II.2.4 Decomposição térmica de diuranato de amônio	13
II.3 PROPRIEDADES DO UO_3	13

	Página
II.4 REATIVIDADE DO UO_3	15
II.4.1 Conceito de reatividade	15
II.4.2 Testes de reatividade	16
II.4.3 Efeitos das condições de processo na reati vidade do UO_3	17
II.5 EQUIPAMENTOS EMPREGADOS PARA PRODUÇÃO DE UO_3	17
II.6 RELAÇÕES DE FASE NO SISTEMA U-O	17
II.7 REAÇÕES DE REDUÇÃO	21
II.8 AUTO-REDUÇÃO DE DIURANATO DE AMÔNIO	23
II.9 CINÉTICA DAS REAÇÕES DE REDUÇÃO	24
II.9.1 Leis da cinética da redução	24
II.9.2 Efeito da temperatura	25
II.9.3 Efeito da área superficial do UO_3	25
II.9.4 Efeito de impurezas no UO_3	26
II.9.5 Efeito do agente redutor	27
II.10 PROPRIEDADES DO UO_2	27
II.11 CONTROLE DAS CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO	30
II.12 TIPOS DE EQUIPAMENTOS EMPREGADOS NA PREPARAÇÃO DE UO_2	32
II.13 ESPECIFICAÇÕES DE ÓXIDOS PRODUZIDOS EM OUTRAS INS TALAÇÕES	34
 CAPÍTULO III - PARTE EXPERIMENTAL	
III.1 INTRODUÇÃO	36
III.2 EQUIPAMENTO EMPREGADO	37
III.2.1 Critérios para escolha do equipamento ...	37
III.2.2 Montagem da instalação em laboratório ...	37
III.3 CONSIDERAÇÕES SOBRE O DIURANATO DE AMÔNIO UTILIZADO	43

	Página
III.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	45
III.5 PROGRAMAÇÃO EXPERIMENTAL	46
III.5.1 Estudo das variáveis experimentais	46
III.5.2 Temperaturas de calcinação e de redução .	47
III.5.3 Excesso de NH_3	49
III.5.4 Vazão de NH_3 e tempo de redução	49
III.5.5 Velocidade de aquecimento	50
III.6 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS OBTIDOS	50
III.6.1 Relação O/U	50
III.6.2 Superfície específica e diâmetro médio de partícula	50
III.6.3 Densidade real	50
III.6.4 Densidade aparente	51
 CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO	
IV.1 INTRODUÇÃO	52
IV.2 ESTUDO DA CALCINAÇÃO DO DIURANATO DE AMÔNIO	53
IV.2.1 Temperatura de calcinação	53
IV.2.2 Tempo de calcinação	57
IV.2.3 Velocidade de aquecimento	57
IV.2.4 Determinação da fórmula do DUA	58
IV.3 ESTEQUIOMETRIA DAS REAÇÕES DE REDUÇÃO	58
IV.4 ESTUDO DA ETAPA DE REDUÇÃO	59
<u>Ia. SÉRIE: OPERAÇÕES DE REDUÇÃO COM AQUECIMENTO FI</u> <u>NAL</u>	60
IV.5 EFEITO DA TEMPERATURA DE REDUÇÃO	60
IV.5.1 Delimitação da faixa de operação	62
IV.5.2 Ajuste das temperaturas de calcinação e de redução	67

	Página
IV.6 EFEITO DO EXCESSO E DA VAZÃO DE NH_3 NA REDUÇÃO ..	70
IV.7 MELHORES CONDIÇÕES DE PREPARAÇÃO DE UO_2	74
<u>2a. SÉRIE:</u> OPERAÇÕES DE REDUÇÃO SEM AQUECIMENTO FI NAL	75
IV.8 EFEITO DA TEMPERATURA DE REDUÇÃO	75
IV.8.1 Delimitação da faixa de operação	76
IV.8.2 Ajuste das temperaturas de calcinação e de redução	79
IV.9 EFEITO DO EXCESSO E DA VAZÃO DE NH_3 NA REDUÇÃO ..	84
IV.10 MELHORES CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO	87
IV.11 COMPARAÇÃO ENTRE OS PROCESSOS DE PREPARAÇÃO DE UO_2 (COM E SEM AQUECIMENTO FINAL)	87
IV.12 APLICAÇÃO EM ESCALA SEMI-PILOTO	91
IV.12.1 Instalação	92
IV.12.2 Resultados	93
CONCLUSÕES	97
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99
 <u>TABELAS</u>	
Tabela I.1 Composição química do diuranato de sódio	7
Tabela II.1 Temperaturas de decomposição de UO_3 ao ar ...	14
Tabela II.2 Comparação entre as propriedades dos UO_3 obti dos por diferentes processos	15
Tabela II.3 Características termodinâmicas das principais reações de redução	23
Tabela II.4 Algumas características importantes do UO_2 ..	28
Tabela III.1 Análise típica do diuranato de amônio utiliza do nas experiências	44

	Página
Tabela III.2 Delimitação da faixa de temperaturas a serem utilizadas no processo	48
Tabela IV.1 Efeito da temperatura de calcinação do DUA sobre as características das operações e dos produtos obtidos	54
Tabela IV.2 Efeito da velocidade de aquecimento do forno sobre a velocidade de reação	57
Tabela IV.3 Balanço material das reações de redução de UO_3 e de U_3O_8 com NH_3	59
Tabela IV.4 Efeito da temperatura de redução sobre as características das operações e dos produtos obtidos	61
Tabela IV.5 Efeito do excesso de NH_3 sobre as características das reações de redução	73
Tabela IV.6 Efeito da vazão de NH_3 sobre as características das reações de redução	73
Tabela IV.7 Efeito da temperatura de redução sobre as características dos óxidos obtidos	76
Tabela IV.8 Condições experimentais dos processos de preparação de UO_2 executados neste trabalho	88
Tabela IV.9 Características dos UO_2 preparados pelos processos utilizados neste trabalho	89
Tabela IV.10 Comparação entre os processos de preparação de UO_2 executados neste trabalho	90
Tabela IV.11 Análise espectrográfica típica das impurezas químicas dos UO_2 preparados neste trabalho ..	91

FIGURAS

Figura I.1 Linha geral de processamento do urânio	4
Figura I.2 Fluxograma geral da Planta Piloto de Purificação de Urânio do DEQ	6
Figura II.1 Diagrama de constituição do sistema U-O	22

	Página
Figura III.1	Representação esquemática da instalação experimental de redução em laboratório 38
Figura III.2	Vista da instalação experimental de redução em laboratório 39
Figura III.3	Reator de redução (corte transversal) 41
Figura III.4	Reator de redução (isométrico) 42
Figura IV.1	Efeito da temp. de redução na relação O/U 64
Figura IV.2	Efeito da temp. de calcinação na relação O/U . 65
Figura IV.3	Efeito da temp. de redução na sup. específica 66
Figura IV.4	Efeito da temp. de calcinação na sup. específica 66
Figura IV.5	Efeito da temp. de redução na relação O/U 68
Figura IV.6	Efeito da temp. de calcinação na relação O/U . 68
Figura IV.7	Efeito da temp. de redução na sup. específica 69
Figura IV.8	Efeito da temp. de calcinação na sup. específica 69
Figura IV.9	Efeito do excesso de NH_3 na relação O/U 71
Figura IV.10	Efeito do excesso de NH_3 na sup. específica .. 71
Figura IV.11	Efeito da vazão de NH_3 na relação O/U 72
Figura IV.12	Efeito da vazão de NH_3 na sup. específica 72
Figura IV.13	Efeito da temp. de redução na relação O/U 77
Figura IV.14	Efeito da temp. de calcinação na relação O/U . 78
Figura IV.15	Efeito da temp. de redução na sup. específica 80
Figura IV.16	Efeito da temp. de calcinação na sup. específica 81
Figura IV.17	Efeito da temp. de redução na relação O/U 82
Figura IV.18	Efeito da temp. de calcinação na relação O/U . 82
Figura IV.19	Efeito da temp. de redução na sup. específica 83
Figura IV.20	Efeito da temp. de calcinação na sup. específica 83
Figura IV.21	Efeito do excesso de NH_3 na relação O/U 85
Figura IV.22	Efeito do excesso de NH_3 na sup. específica .. 85

	Página
Figura IV.23 Efeito da vazão de NH_3 na relação O/U	86
Figura IV.24 Efeito da vazão de NH_3 na sup.específica	86
Figura IV.25 Fluxograma geral da unidade experimental semi-piloto de produção de UO_2 e UF_4	94
Figura IV.26 Fotografia da unidade experimental semi-piloto de produção de UO_2 e UF_4	96

INTRODUÇÃO

Dentro do programa de produção de combustíveis nucleares necessários ao atendimento do desenvolvimento nacional, que é uma das diretrizes da Política Nacional de Energia Nuclear, foi iniciado em 1971 no Departamento de Engenharia Química (DEQ) do Instituto de Energia Atômica de São Paulo (IEA), o projeto de uma instalação piloto de produção de tetrafluoreto de urânio (UF_4) a partir de diuranato de amônio (DUA), produzido pela Planta Piloto de Purificação de Urânio já em funcionamento no DEQ do IEA.

Esse projeto, supervisionado e subvencionado em parte pela Agência Internacional de Energia Atômica, sob a denominação "IAEA/BRA 69/15 - Reduction and hydrofluorination of uranium compounds to UF_4 " (Redução e fluoridretação de compostos de urânio a UF_4), visa o planejamento, a instalação e a operação de uma unidade piloto de redução e fluoridretação de diuranato de amônio, por meio de um sistema de reatores de leito móvel em regime contínuo, utilizando NH_3 anidro como agente redutor e HF anidro como agente fluoretador.

Como etapa preparatória desse projeto foi estabelecido um programa de treinamento com a finalidade de se adquirir experiência na tecnologia de preparação de UF_4 antes da instalação da planta piloto em regime contínuo, sendo os estudos iniciados pela montagem de uma instalação experimental em escala de laboratório.

Dada a grande extensão do programa, em termos de volume de trabalho, sofreu o mesmo uma subdivisão natural, por uma questão de

programação em duas partes, que constituem as etapas básicas de preparação de UF_4 a partir de DUA: a) preparação de UO_2 com características apropriadas para fluoridretação; b) conversão desse UO_2 a UF_4 , sendo que a primeira parte constitui o tema desta dissertação e a segunda o de uma outra⁽¹⁾.

Após terminados os estudos em laboratório, os resultados obtidos e descritos nessas duas dissertações possibilitaram o projeto, instalação e operação de uma unidade experimental de treinamento para produção de UO_2 e UF_4 . Por razões práticas, principalmente técnicas e econômicas, que serão posteriormente discutidas, optou-se pela utilização de um sistema constituído por um reator de leito fixo operando em regime descontínuo, com capacidade para processar até 20 kg de diuranato de amônio por batelada.

CAPÍTULO I

GENERALIDADES SOBRE O PROCESSAMENTO DE URÂNIO

I.1 INTRODUÇÃO

Na produção de UO_2 distinguem-se dois tipos de óxidos, em função da sua posterior aplicação:

a) O primeiro compreende os óxidos cerâmicos, que são usados na preparação de pastilhas sinterizadas de alta densidade, utilizadas diretamente como combustível nuclear.

b) O segundo compreende os óxidos fluoridretáveis, destinados à preparação de urânio metálico ou de hexafluoreto de urânio (UF_6). O urânio metálico é aplicado diretamente como combustível nuclear e o UF_6 , sendo um composto gasoso, é utilizado no processo de enriquecimento de urânio (separação isotópica) por difusão gasosa.

I.2 ETAPAS DE PROCESSAMENTO⁽²⁾

No caso dos óxidos fluoridretáveis, a linha de processamento do urânio, desde o concentrado bruto inicial até o produto final, compreende, de uma maneira geral, as seguintes etapas (ver diagrama na Figura I.1):

1º) Purificação do urânio, que é feita em três estágios: a) solubilização do concentrado, dando uma solução de nitrato de urânio; b) purificação do nitrato de urânio por meio de extração com solventes, utilizando colunas pulsadas ou baterias de misturadores-decantado

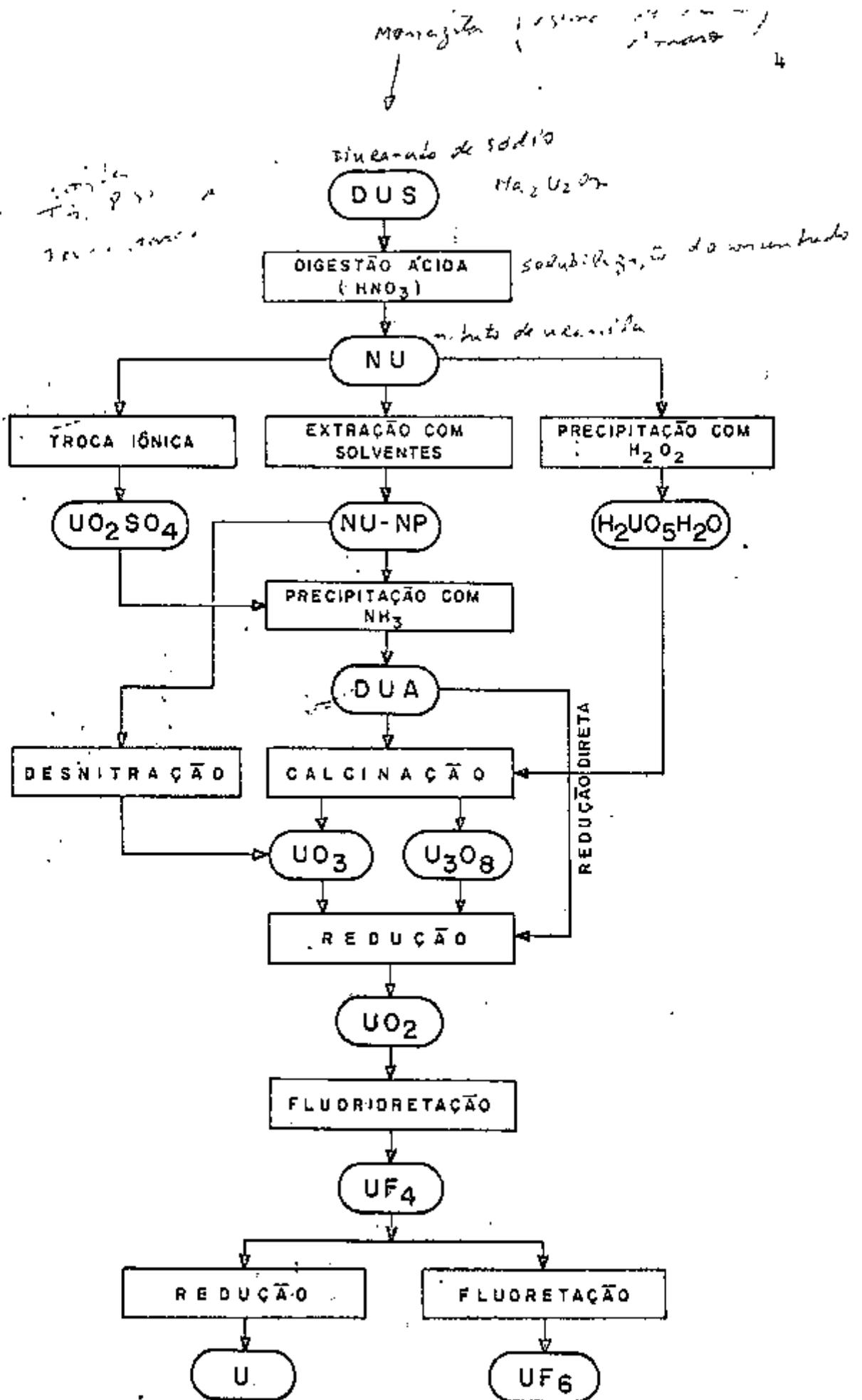


FIGURA I.1 - Linha geral de processamento do urânio

res, por troca iônica ou por precipitação com ácido peroxiurânico; c) precipitação do diuranato de amônio.

2º) Preparação do dióxido de urânio, que é efetuada em duas etapas: a) preparação de trióxido de urânio (UO_3) por desnitração do nitrato de urânio purificado, por decomposição térmica de diuranato de amônio ou de ácido peroxiurânico em presença de ar; b) conversão de UO_3 a UO_2 por redução com hidrogênio, amônia, ou uma mistura de hidrogênio e nitrogênio, podendo-se também converter UO_3 a U_3O_8 por calcinação a temperaturas um pouco mais elevadas e reduzi-lo da mesma forma a UO_2 .

3º) Preparação de tetrafluoreto de urânio, pela fluoridreção de UO_2 com fluoridreto anidro (HF).

4º) Preparação de urânio metálico ou hexafluoreto de urânio a partir de UF_4 . O urânio metálico é obtido por redução do tetrafluoreto com cálcio ou magnésio, enquanto que o UF_6 pode ser obtido pela reação de UF_4 com fluor elementar ou halogenetos de fluor, ou pela fluoretação de urânio metálico (ou outros compostos de urânio) com fluor elementar.

Sendo o objetivo do presente trabalho a obtenção de UO_2 a partir de diuranato de amônio, far-se-á, a seguir, para melhor compreensão da sua tecnologia, uma descrição sumária da etapa de purificação. Nessa descrição tomar-se-á por base a linha adotada nas instalações de purificação de urânio do DEQ, que operam utilizando as técnicas de extração com solventes e por troca iônica, até o estágio de preparação do DUA. A Figura I.2 mostra a representação esquemática dessas instalações.

I.3 PURIFICAÇÃO DE URÂNIO

É efetuada em três estágios: a) solubilização do concentrado; b) purificação por extração com solventes ou por troca iônica; c) precipitação do diuranato de amônio.

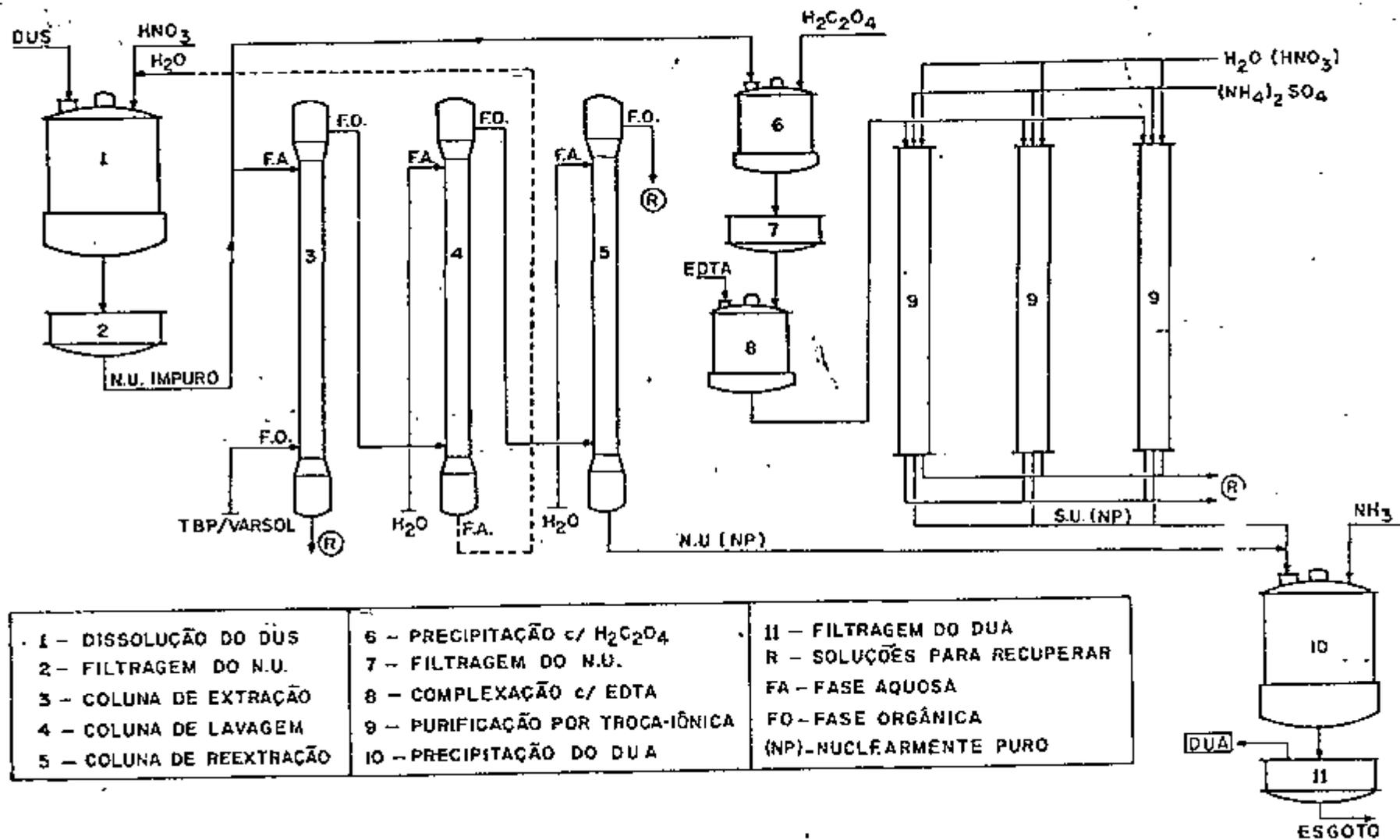


FIGURA 1.2 - Fluxograma geral da Planta Piloto de Purificação de Urânio do D.E.Q.

I.3.1 Dissolução ácida do concentrado (3,4,5,6)

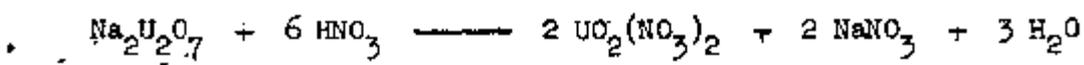
O concentrado utilizado como matéria prima para obtenção de DUA na planta piloto do DEQ é o diuranato de sódio (DUS), de fórmula aproximada $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$, obtido na Usina Santo Amaro (USAM), operada pela Companhia Brasileira de Tecnologia Nuclear (CBTN), como subproduto do tratamento químico da monazita, sendo, portanto, impurificado por elementos como o tório, as terras raras, o fósforo, o sódio, o silício e outros em menor porcentagem. A Tabela I.1 mostra uma análise típica desse concentrado.

TABELA I.1 - Composição química do diuranato de sódio.

Elemento	(%)
Urânio (como U_3O_8)	79,5
Boro	0,0002
Cobre	0,001
Vanádio	0,004
Molibdênio	0,0005
Arsênico	0,01
Fósforo (como PO_4)	0,3
Enxôfre (como SO_4)	1,5
Fluor	0,02
Halogênios	0,015
Tório (como ThO_2)	0,3 a 8,0
Terras Raras	0,2
Ferro	0,1
Cádmio	0,007
Chumbo	0,015
Titânio	0,015
Silício (como SiO_2)	1,4
Sódio (como Na_2O)	9,2

Fonte: referências (6) e (7)

A dissolução do DUS com ácido nítrico concentrado, num reator químico sob condições apropriadas, dando uma solução de nitrato de urânio, pode ser descrita quimicamente, segundo Harrington e Ruehle⁽²⁾, por uma equação do tipo:



O nitrato de urânio obtido deve, então, ser purificado, ou pelo processo de extração com solventes ou pelo de troca iônica.

I.3.2 Purificação por extração com solventes (2,3,8,9,10)

O objetivo da extração com solventes é a obtenção de uma solução de nitrato de urânio de alta pureza química, apropriada a sua transformação em diuranato de amônio ou em UO_3 . O processo baseia-se nas propriedades de certos solventes orgânicos extraírem preferencialmente o nitrato de urânio e não as impurezas nele dissolvidas, e também na facilidade com que o urânio passa novamente para a fase aquosa quando intimamente contactado com a mesma, sob condições ajustadas e controladas.

No processo atualmente em uso na planta piloto do DEQ, o contacto entre as fases é feita por meio de colunas pulsadas de pratos perfurados, cada uma delas acoplada a bombas dosadoras de alimentação das fases e a uma bomba geradora de pulsos por meio da qual é feita a variação da amplitude e da frequência das pulsações. A fase orgânica extractante é uma solução de TBP-varsol 35% v/v (TBP = fosfato de tri-n-butila), sendo a operação de extração efetuada em três etapas, pelo sistema de fluxos em contra-corrente:

1º) Extração: Nesta etapa faz-se o contacto entre a fase aquosa (nitrato de urânio) e a fase orgânica (TBP-varsol), sendo o urânio extraído seletivamente para esta última.

2º) Lavagem: A seguir, a fase orgânica contendo o urânio é lavada com água desionizada ou com uma solução diluída de ácido nítrico que remove as impurezas nela contidas.

3º) Reextração: Nesta etapa o urânio contido na fase orgânica lavada é transferido para a fase aquosa - água desionizada - sendo o solvente, a seguir, recuperado para posterior utilização. A fase aquosa de saída da coluna de reextração é constituída de uma solução ácida de nitrato de uranilo de elevada pureza.

1.3.3 Purificação por troca iônica (11-16)

O mecanismo do processo baseia-se na propriedade bem conhecida das resinas catiônicas de, quando percoladas por uma solução - contendo determinados íons, reterem apenas os cátions, e no efeito complexante do ácido etileno diamino tetra acético (EDTA) sobre as impurezas existentes nas soluções de nitrato de uranilo, particularmente sobre o tório, cuja presença no DUS pode atingir até 5% sobre a massa total de urânio.

A solução de urânio a ser purificada sofre uma descontaminação prévia de tório e de terras raras, precipitando-se os respectivos oxalatos pela adição de ácido oxálico sob condições determinadas, sendo a seguir filtrada e tratada com EDTA, também sob condições determinadas, para complexar as impurezas. A solução é, então, percolada numa coluna de resina catiônica que tem a finalidade de reter o urânio e deixar passar as impurezas que, por formarem complexos aniônicos com o EDTA, não são retidos pela mesma.

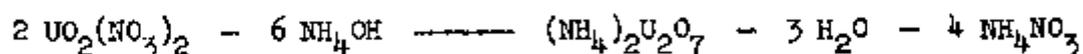
Após a saturação da resina segue-se uma lavagem com água para remover o urânio intersticial e, após, uma lavagem com ácido nítrico 0,2 M para remover certas impurezas, como o fósforo, que ficaram retidas. Procede-se, a seguir, à eluição com sulfato de amônio 1 M obtendo-se no eluído uma solução de sulfato de uranilo de alta pureza.

1.3.4 Precipitação do diuranato de amônio (8,17,18,19)

O diuranato de amônio é preparado geralmente pela adição de hidróxido de amônio, amoníaco gasoso ou uréia à solução de nitrato de uranilo, precipitando sob a forma de um sal hidratado, de consistência pastosa e de composição estequiométrica mal definida⁽²⁰⁾. Se

gundo Arfversson⁽²¹⁾ a sua fórmula aproximada é $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$, enquanto que, de acordo com Ewing e col.⁽²²⁾, o DUA é um sal de composição variável e, precipitado da maneira usual, a fórmula $(\text{NH}_4)_2\text{U}_4\text{O}_{13}$ é a mais aproximada para o produto obtido.

A reação de formação do DUA ainda não é bem conhecida. De acordo com Viullemey⁽²³⁾, ela se processa em três etapas: formação do nitrato básico de urânio, precipitação do hidróxido de urânio e formação do DUA, resultando na seguinte reação global:



O DUA produzido nas instalações piloto do DEQ pode ser preparado a partir de soluções de nitrato^(8,9) ou de sulfato de urânio^(15,16,18), dependendo da etapa de purificação adotada. A precipitação pode ser efetuada em regime contínuo ou descontínuo, em reatores químicos sob condições determinadas e controladas, utilizando-se NH_3 como agente precipitante.

Com o encerramento das atividades da planta piloto de purificação de urânio por troca iônica, e enquanto se aguardava a instalação do filtro rotativo contínuo, o DUA passou a ser produzido unicamente a partir de nitrato de urânio, por processo descontínuo em batelada⁽²⁴⁾. Posteriormente, durante o estudo do projeto da planta piloto de produção contínua de UF_4 , verificou-se, por parte da equipe responsável, que o diuranato assim obtido não era o mais apropriado para essa finalidade. Houve, então, a necessidade de se modificar as suas condições de precipitação a fim de se obter um produto de características satisfatórias para ser utilizado como matéria prima para a preparação de UF_4 , modificações essas que serão discutidas mais adiante, no Capítulo III desta dissertação.

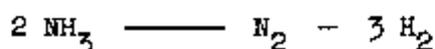
CAPÍTULO II

PREPARAÇÃO E PROPRIEDADES DO UO_2

II.1 INTRODUÇÃO

O UO_2 é obtido industrialmente por redução de óxidos superiores de urânio, via seca, com um gás redutor. Basicamente a sua preparação pode ser subdividida em dois estágios: o de decomposição de nitrato de urânio ou de DUA nesses óxidos superiores e o de redução propriamente dito. O primeiro consiste na decomposição térmica do material de partida em presença de ar ou em atmosfera inerte, dando UO_3 ou U_3O_8 conforme a temperatura de decomposição. O segundo consiste na redução do óxido obtido no estágio da decomposição, por meio de um agente redutor apropriado, geralmente hidrogênio, amônio anidro ou amônio craqueado como geradores de hidrogênio "in situ".

O NH_3 anidro dissocia-se à temperatura na qual o processo de redução ocorre, liberando hidrogênio, que é o agente redutor efetivo, e nitrogênio, segundo a reação:

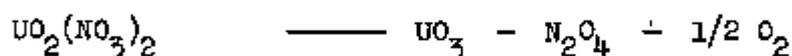


Nos processos atualmente em uso faz-se a redução de trióxido de urânio (UO_3) proveniente ou da decomposição de nitrato de urânio hexahidratado, ou da decomposição térmica de uranatos de amônio, ácido peroxiurânico ou tricarbonato de urânio e amônio, em presença de ar, podendo ainda ser obtido a partir de U_3O_8 , ou por redução direta ou auto-redução de diuranato de amônio.

II.2 PREPARAÇÃO DE UO₃

II.2.1 Desnitração de nitrato de urânio ^(2,25,26)

O processo de desnitração, sob temperatura controlada, envolve duas fases principais: a) concentração da solução de nitrato de urânio por evaporação até a composição aproximada do nitrato de urânio hexahidratado; b) desidratação e desnitração do hexahidrato a quente, dando UO₃. O mecanismo da desnitração ocorre em dois estágios, segundo as equações:

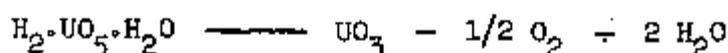


Dependendo das condições de desnitração, que pode ser feita ao ar livre ou sob vácuo, o UO₃ anidro pode se apresentar sob 4 tipos diferentes:

- a) Amorfo é obtido sob condições nas quais os gases de decomposição são rapidamente removidos do sistema.
- b) Tipo III: é o tipo mais comum e é produzido pela reação dos produtos de decomposição com a água, formando hidratos cristalinos que são posteriormente decompostos.
- c) Tipos I e II: são obtidos por desnitração rápida em presença de álcool etílico ou ácido acético.

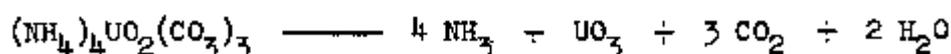
II.2.2 Decomposição térmica de ácido peroxiurânico

O processo de decomposição do H₂·UO₅·H₂O por calcinação ao ar a 400-500°C baseia-se na perda simultânea de oxigênio e água de acordo com a reação ^(2,11,27,28):



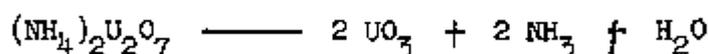
II.2.3 Decomposição térmica de tricarbonato de urânio e amônio (29,30)

Este sal tem menor conteúdo de urânio que o diuranato, mas tem um teor maior de amônio, o que pode ser utilizado com vantagem na sua auto-redução. Decompõe-se facilmente segundo a reação:

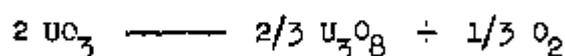


II.2.4 Decomposição térmica de diuranato de amônio

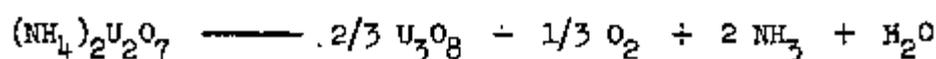
O DUA, quando aquecido, decompõe-se em óxidos de urânio, cuja composição depende da atmosfera e da temperatura de decomposição (2,25,26,31). A 300°C em presença de ar ele se decompõe dando um UO_3 amorfo segundo a reação:



Mas, acima de 450°C o UO_3 é instável e decompõe-se dando U_3O_8 de acordo com a reação:



Portanto, a temperaturas acima de 450°C a decomposição do DUA dá-se da seguinte maneira:



II.3 PROPRIEDADES DO UO_3

O UO_3 é instável acima de 450°C e a temperatura à qual a decomposição torna-se rápida depende do modo de sua preparação (32). A Tabela II.1 dá as temperaturas de decomposição para vários tipos de trióxidos.

TABELA II.1 - Temperaturas de decomposição de UO_3 ao ar

UO_3 amorfo	450-500°C
UO_3 tipo III (obtido por desnitração a 250°C)	595-690°C
UO_3 tipo III (obtido por desnitração a 400°C)	690-700°C
$UO_3 \cdot 0,8 H_2O$	500°C

Fonte: referência (2)

A reação de decomposição do UO_3 tipo III, por exemplo, pode ser considerada, dentro de certos limites, como de 1.ª ordem^(33,34,35):

$$-dF/dt = kF$$

onde F é a fração de UO_3 não decomposta no tempo t .

As propriedades dos óxidos produzidos a partir de DUA dependem fundamentalmente das propriedades deste último. A área superficial do UO_3 é um pouco menor que a do DUA original, e a do U_3O_8 produzido pelo aquecimento de UO_3 ao ar é menor que a deste último, sendo o grau de variação dependente não só da origem do material de partida como também do tempo e da temperatura do processo⁽²⁶⁾. O fenômeno de sinterização do U_3O_8 torna-se significativo a partir de 500°C, quando o tamanho médio de partícula passa a ser uma função direta da temperatura de calcinação.

Notz⁽³⁶⁾ verificou que o U_3O_8 é bastante sensível à sinterização à temperaturas acima de 600°C, o que influencia sobremaneira a sua área superficial. O grau de sinterização aumenta com a temperatura, embora não seja particularmente sensível à mesma em função do tempo após os primeiros cinco minutos.

Lister e Gillies⁽²⁶⁾ estudaram comparativamente o comportamento de trióxidos de urânio provenientes de nitrato de urânio (UO_3 -NU) e de diuranato de amônio (UO_3 -DUA) e verificaram que, enquanto o UO_3 -DUA consiste de grandes agregados empacotados, com um diâmetro médio

acima de 100 micra, o UO_3 -NU é um material menos agregado, com um diâmetro médio de cerca de 20 micra e contendo partículas individuais com diâmetro médio de cerca de 1 micron. O produto do DUA é amorfo e, sob o aspecto da reatividade, muito sensível ao tratamento térmico. A Tabela II.2 sumariza alguns desses resultados obtidos.

TABELA II.2 - Comparação entre as propriedades dos UO_3 obtidos por diferentes processos

	TIPO DE UO_3		
	$UO_2(NO_3)_2$	DUA	$H_2UO_5 \cdot H_2O$
densidade batida (g/cm^3)	3,6 - 4,0	0,65-1,70	0,7 - 1,6
tamanho médio de partícula (μ)	0,99	0,44-0,08	0,05
tamanho médio do agregado (μ)	22	80-110	90
superfície específica (m^2/g)	0,73	0,16-0,90	1,40
tipo cristalino	III	amorfo	amorfo

Fonte: referência (2)

Como consequência, o UF_4 produzido a partir de UO_3 -DUA sinteriza-se mais facilmente a temperaturas mais baixas (450-500°C) durante a fluoridretação, resultando em conversão incompleta, enquanto que o UF_4 obtido de UO_3 -NU é menos facilmente sinterizável e a reação completar-se-á sem sérios problemas de sinterização à temperaturas acima de 650°. Então, para fluoridretações a baixas temperaturas, o UO_3 -DUA dá bons resultados, enquanto que para temperaturas mais altas o UO_3 -NU é mais indicado.

II.4 REATIVIDADE DO UO_3

II.4.1 Conceito de reatividade

A reatividade de uma amostra de UO_3 , avaliada tanto quanto possível com uma característica da amostra em si, pode ser de

finida como a taxa sob a qual a mesma sofre redução e fluoridretação sob condições determinadas⁽²⁾, embora essa reatividade intrínseca não seja necessariamente proporcional ao grau de conversão a UF_4 , devido aos danos térmicos que podem sofrer os sólidos reagentes. Um UO_3 bastante ativo pode levar a uma conversão pobre em UF_4 em um processo onde se obtém um produto satisfatório com um material menos reativo.

II.4.2 Testes de reatividade

Os testes de reatividade comumente utilizados são baseados simplesmente na sucessiva redução e fluoridretação de uma amostra de UO_3 sob condições arbitrárias de tempo e temperatura em equipamento de laboratório. O grau de reatividade é essencialmente definido como a relação entre a porcentagem de UF_4 presente na amostra testada e a de uma amostra feita sob condições idênticas com um UO_3 padrão.

Fox⁽³⁷⁾ desenvolveu um teste de reatividade baseado na redução de UO_3 a $590^\circ C$ por duas horas, seguido de fluoridretação a $590^\circ C$ sob vários tempos, em um pequeno forno tubular, sendo após o produto analisado. Rodden⁽³⁸⁾ apresentou uma versão modificada do mesmo teste, reduzindo UO_3 a $925^\circ C$ a fim de eliminar os efeitos variáveis da temperatura de redução na taxa de fluoridretação, e recomendando a temperatura de $600^\circ C$ para a fluoridretação.

Curvas termogravimétricas também são utilizadas como critério de reatividade^(32,40,41,42), considerando-se que a sensibilidade da termobalança dá uma descrição mais detalhada do comportamento do material sob teste, embora o tempo requerido seja maior que para o teste de Fox, onde várias amostras podem ser analisadas simultaneamente.

Swinehart^(42,43) tentou combinar essa vantagem da termobalança com a rapidez de um teste simples, usando uma câmara de reação com gradiente de temperatura, para permitir a fluoridretação simultânea de várias amostras, na faixa de $400-600^\circ C$, após redução a $590^\circ C$. O resultado é uma curva mostrando a quantidade de óxido que não reagiu, em função da temperatura de fluoridretação.

II.4.3 Efeitos das condições de processo na reatividade do UO_3

Os trióxidos de urânio diferem bastante na sua reatividade, dependendo do método de preparação⁽⁴⁴⁾. O tipo de equipamento empregado, a temperatura de operação e a velocidade de decomposição afetam acentuadamente as propriedades do UO_3 produzido a partir de nitrato de urânio, diuranato de amônio, peróxido de urânio ou urânio metálico, que podem ter diferentes reatividades.

II.5 EQUIPAMENTOS EMPREGADOS PARA PRODUÇÃO DE UO_3

A produção de UO_3 a partir de DUA em regime descontínuo é feita geralmente calcinando o material em bandejas de aço inoxidável ou reatores tubulares colocados no interior de fornos elétricos, enquanto que a produção a partir de nitrato de urânio é feita em duas etapas (evaporação e desnitração), utilizando-se evaporadores tubulares verticais aquecidos a gás ou eletricamente e desnitradores de leito agitado.

Para a produção em regime contínuo, a decomposição térmica de DUA é feita em fornos contínuos de esteiras, e a decomposição de nitrato de urânio em reatores horizontais de leito móvel ou em desnitradores de leito fluidizado.

Para maiores detalhes a respeito de produção de UO_3 em escala industrial, inclusive condições de operação e tipos de equipamento empregados, consultar as referências (2a, 45-48), uma vez que um estudo mais profundo a respeito foge completamente ao escopo deste trabalho.

II.6 RELAÇÕES DE FASE NO SISTEMA U-O^(2,49,50)

As propriedades do UO_2 com respeito à fluoridretação, reoxidação e conversão em corpos cerâmicos dependem diretamente da maneira pela qual a redução foi efetuada. A cinética e o mecanismo das reações envolvidas nos processos de produção de UO_2 podem ser melhor compreendidas pelo estudo das relações de fase no sistema Urânio-Oxigênio, uma vez que a estrutura cristalina tipo fluorita do UO_2 proporciona consi

derável espaço para a inclusão de oxigênio intersticial, permitindo a formação de grandes regiões de composição não estequiométrica.

As relações de fase, composições e estruturas cristalinas de UO_2 , UO_3 , U_3O_8 e óxidos intermediários foram extensivamente estudadas por vários autores, razão pela qual não entraremos em maiores detalhes a respeito. Contudo, pelas razões anteriormente citadas, relativamente à cinética das reações de redução e propriedades do UO_2 , julgamos conveniente fazer uma resumida descrição dos estudos efetuados nesse campo.

Região U- UO_2 . A solubilidade do oxigênio no urânio é muito pequena (0,05 a/o a 1133°C e 0,4 a/o a 2000°C), bem como a solubilidade de U em UO_2 , não havendo comprovação da existência de solução sólida nessa região⁽⁴⁹⁾. Estudos efetuados por meio de raios-X indicaram a existência da fase UO_2 , embora esse composto não tenha sido isolado e analisado, mas sabe-se que a sua estrutura (cúbica centrada na face, do tipo fluorita) é diferente da do urânio metálico, mas bastante similar às de UN e UC^(51,52).

De acordo com Rundle e col.⁽⁵³⁾, por observações com raios-X, a região UO_2 - UO_3 é difásica. Por outro lado, Zachariassen⁽⁵⁴⁾ encontrou uma fase homogênea, cúbica centrada na face, de composição aproximada $UO_{1,75}$ (U_4O_7), parecendo ser um componente separado, embora a ocorrência simultânea de $UO_{1,75}$ e UO_2 (similares quanto à estrutura, mas diferentes em composição), seja também possível devido a uma falta de equilíbrio, pois todos os óxidos entre $UO_{1,75}$ e $UO_{2,3}$ parecem ter a estrutura cristalina da fluorita⁽⁵⁵⁾.

Região UO_2 - U_3O_8 . Estudos de Biltz e Müller⁽⁵⁶⁾ indicaram que a fase UO_2 é homogênea a 1160°C entre UO_2 e $UO_{2,25}$, em concordância com medidas de raios-X feitas por Rundle e colaboradores⁽⁵¹⁾, indicando que o oxigênio é solúvel em UO_2 até a composição aproximada $UO_{2,25}$, acima da qual aparece uma nova fase ortorrômbica de composição $UO_{2,5}$ ou U_2O_5 , não confirmada por Gronvöld em estudos mais recentes.

Gronvöld⁽⁵⁷⁾, estudando a região UO_2 - U_3O_8 , identificou três fa

ses estáveis à temperatura ambiente: UO_2 e U_4O_9 com estruturas cúbicas e U_3O_8-x com estrutura ortorrômbica, homogênea entre U_3O_8 e $UO_{2,60}$, podendo estender-se até $UO_{2,55}$ entre 500 e 700°C, concluindo ser U_4O_9 a única fase intermediária estável entre UO_2 e U_3O_8 .

Blackburn⁽⁵⁸⁾, estudando o equilíbrio de fases a altas temperaturas na região $UO_2-U_3O_8$ pelo método de Knudsen, identificou três fases estáveis: a) UO_2 , na qual a solubilidade de oxigênio cresce com a temperatura, desde $UO_{2,19}$ a 900°C até $UO_{2,23}$ a 1080°C; b) U_4O_9 , com pequena faixa de homogeneidade estimada até 1167°C; c) U_5O_{13} ($UO_{2,60}$), cujo limite inferior permaneceu constante dentro da faixa de temperatura estudada.

Hering e Perio⁽⁵⁹⁾ identificaram as seguintes fases na região entre UO_2 e U_3O_8 : a) UO_2 com estrutura cúbica, homogênea até $UO_{2,35}$ (em concordância com os dados de Gronvold e Haraldsen⁽⁶⁰⁾); b) $UO_{2,25}$ com estrutura cúbica, obtida pelo reaquecimento da fase UO_2 acima de 280°C; c) uma fase tetragonal, com limites de composição entre $UO_{2,3}$ e $UO_{2,4}$; d) U_3O_8 com estrutura ortorrômbica, com limite inferior de composição aproximada $UO_{2,50}$.

Gronvold e Haraldsen⁽⁶⁰⁾ encontraram também um produto de composição aproximada $UO_{2,60}$ (reduzindo U_3O_8 com hidrogênio a 330°C), com estrutura similar à do U_3O_8 , tomando esses dados como uma indicação da extensão homogênea do U_3O_8 abaixo de $UO_{2,56}$. Os mesmos autores verificaram que a oxidação de UO_2 a 200-250°C leva à formação de uma fase tetragonal (fase ..) homogênea em torno de $UO_{2,40}$ e estável somente abaixo de 270°C.

Região $U_3O_8-UO_3$. De acordo com Biltz⁽⁵⁶⁾ a fase U_3O_8 pode existir de $UO_{2,67}$ até $UO_{2,62}$ enquanto que, de acordo com Rundle e col.⁽⁵³⁾, a estabilidade pode estender-se até $UO_{2,5}$, não havendo dúvidas de que a mesma fase pode existir também acima de $UO_{2,67}$. Os diagramas de raios-X mostram a gradual transição de U_3O_8 a UO_3 .

Biltz e Müller⁽⁵⁶⁾ mediram também as pressões de oxigênio na de

composição de UO_3 a U_3O_8 , representando os resultados por seis isothermas (438 a 650°C). Anderson, estudando as condições de equilíbrio de compostos não estequiométricos no sistema $UO_3-U_3O_8$, sugeriu que o UO_3 de composição ideal não existe, e interpretou os resultados de Biltz e Müller como uma transição desde uma incompleta até total miscibilidade dos dois compostos com o aumento da temperatura, parecendo, então, que a região entre UO_3 e $UO_{2,67}$ pode ser homogênea ou heterogênea, dependendo do histórico térmico do material. A conversão de UO_3 a U_3O_8 , entretanto, não é termodinamicamente irreversível, isto é, dependendo das condições, o U_3O_8 pode ser reconvertido a UO_3 (49,56).

Os estudos de Biltz e Müller mostram que a região entre $UO_{2,67}$ e UO_3 é monofásica acima de 580°C. Abaixo dessa temperatura, os resultados citados por eles foram interpretados por Brewer (55) como indicando a existência de uma região difásica entre $UO_{2,67}$ e $UO_{2,92}$ e uma região monofásica entre $UO_{2,92}$ e UO_3 .

Boullé e Dominé-Bergès mostraram, por meio de estudos com raios-X, a existência de uma fase cristalina de composição $UO_{2,90}$ com a mesma estrutura do U_3O_8 , representando, provavelmente, uma solução sólida (49).

Região acima de UO_3 . A região acima de UO_3 não é bem conhecida, mas estudos indicam que oxigênio em excesso pode ser absorvido pelo UO_3 , embora ocorra um rápido "inchamento" da estrutura cristalina, ocasionando o enfraquecimento das ligações.

Pesquisadores da Brown University, aquecendo $UO_4 \cdot 2 H_2O$ a 130°C durante 24 horas, decompondo-o parcialmente a UO_3 e elevando a temperatura a 300°C, conseguiram um composto anidro de composição aproximada $UO_{3,5}$. Os mesmos pesquisadores, calcinando diuranato de amônio a 250-300°C em fluxo de oxigênio e elevando a temperatura a 550°C, obtiveram um peróxido anidro de urânio, estável a altas temperaturas, de composição $UO_{3,13}$ a $UO_{3,38}$ que libera oxigênio em contacto com a água (49).

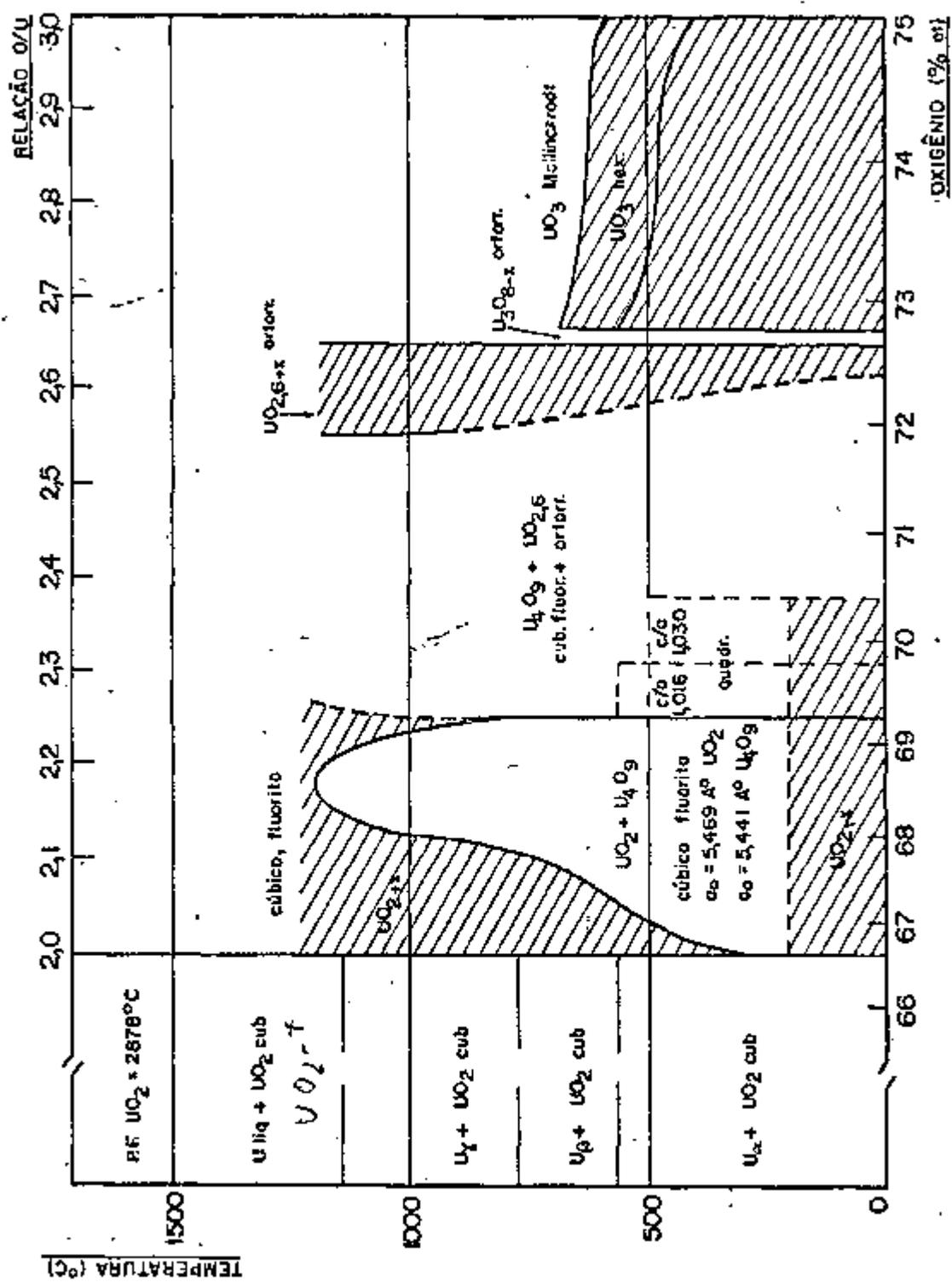
Diagrama de equilíbrio do sistema U-O. Dentre os vários diagramas de equilíbrio

elaborados pelos vários autores que se dedicaram a esse estudo, destacamos (Figura II.1), a título de ilustração, o que representa o resultado de pesquisas realizadas no Argonne National Laboratory⁽⁶¹⁾. De acordo com esse diagrama, são as seguintes as fases estáveis no sistema UO_2-UO_3 à temperatura ambiente:

- 1) UO_{2-x} com estrutura cúbica do tipo fluorita, homogênea entre UO_2 e $UO_{2,25}$, havendo uma mistura de UO_2 e U_4O_9 acima de 220°C.
- 2) U_4O_9 ($UO_{2,25}$) com estrutura também cúbica.
- 3) $U_4O_9 - UO_{2,6}$ na região entre 69,2 e 72,4 a/o O (entre $UO_{2,25}$ e $UO_{2,62}$), constituída por fases quadráticas, cuja relação c/a varia com a composição: $c/a = 1,016$ entre 69,2 e 69,7 a/o O (estável até 540°C) e $c/a = 1,030$ entre 69,7 e 70,4 a/o O (estável até 490°C). Além dessas composições e para temperaturas mais elevadas, há uma mistura de U_4O_9 e $UO_{2,6}$.
- 4) U_3O_8 não estequiométrico ($UO_{2,6-x}$) com estrutura ortorrômbica contendo 32 átomos por célula unitária, constituído de uma solução sólida intermediária na região entre 72,3 e 72,6 a/o O, aumentando a extensão com a elevação da temperatura.
- 5) U_3O_{8-x} com estrutura ortorrômbica, no intervalo entre 72,6 e 72,7 a/o O.
- 6) Soluções sólidas de U_3O_8 e UO_3 na região entre 72,7 e 75 a/o O (entre $UO_{2,7}$ e UO_3) com fases hexagonais.
- 7) UO_3 de composição estequiométrica aparentemente definida.

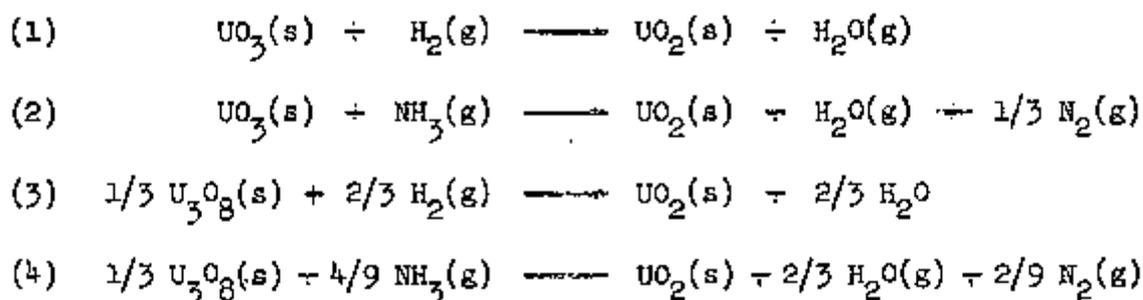
II.7 REAÇÕES DE REDUÇÃO

As reações de redução mais importantes, sob o ponto de vista industrial, são as seguintes:



Fonte: referência (61)

FIGURA II.1 - Diagrama de constituição do sistema U-O (argonne National Laboratory)



As características termodinâmicas dessas reações estão sumarizadas na Tabela II.3.

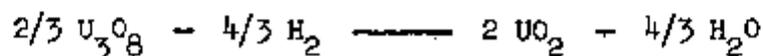
TABELA II.3 - Características termodinâmicas das principais reações de redução.

Reação	$\Delta H^\circ_{298^\circ\text{K}}$	$\Delta F^\circ_{298^\circ\text{K}}$
	(kcal/mol)	(kcal/mol)
(1)	- 25,3	- 28,0
(2)	- 17,9	- 25,4
(3)	- 13,1	- 14,9
(4)	- 18,2	- 15,0

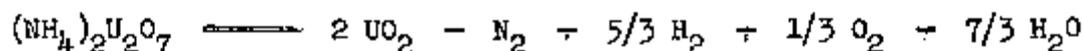
Fonte: referência (2)

II.8 AUTO-REDUÇÃO DE DIURANATO DE AMÔNIO

O processo baseia-se no fato de que a decomposição térmica de DUA acima de 450°C, dando U_3O_8 , libera uma certa quantidade de NH_3 que se dissocia a essa temperatura, liberando hidrogênio, o qual reduz o U_3O_8 a UO_2 segundo a reação:



Como resultado tem-se a reação global:



Considerando que nessa quantidade de NH_3 liberado há um excesso de 33,3% sobre a quantidade teórica necessária para se processar a redução, vê-se que é possível ir-se do UO_2 ao UO_3 sem calcinações intermediárias e sem adição de agente redutor, tal como fizeram Pedregal e Solano com o auxílio de equipamento especial⁽³¹⁾. Contudo, nos sistemas convencionais de redução em leito estático (bateladas) existe sempre o problema de um contacto adequado entre o NH_3 liberado e o óxido a ser reduzido, o que é difícil de se conseguir em escala industrial, a não ser utilizando-se sistemas de leito móvel, onde o NH_3 produzido na parte inferior do reator sobe em contacto íntimo com o sólido.

II.9 CINÉTICA DAS REAÇÕES DE REDUÇÃO

II.9.1 Leis da cinética da redução^(2,44)

O equilíbrio das reações de redução (§II.7) é tão forte no sentido da esquerda para a direita, dentro da faixa de temperatura comumente utilizada, que, para fins práticos, o processo é geralmente considerado como irreversível.

Duas leis tem sido utilizadas pelos pesquisadores para representar os dados obtidos em laboratório:

a) Lei de 1.ª ordem: $-dF/dt = k_f F$

b) Lei de fase limitada: $-dF/dt = k_p A$

onde: F = fração de UO_3 que não reagiu,

t = tempo de reação

A = área da interface entre os sólidos reagentes

k_f, k_p = constantes

A primeira delas representa um modelo de reação contínua, considerada como ocorrendo por todo o reagente sólido, enquanto a segunda representa um modelo de núcleo não regido, assumindo a existência de limites bem definidos entre a camada do reagente e do produto.

Na prática, nenhuma dessas leis apresenta boa concor dância para todas as condições, e o que ocorre em geral é uma situação intermediária entre os dois modelos, sendo necessários testes empíri cos para o dimensionamento de um reator, por exemplo.

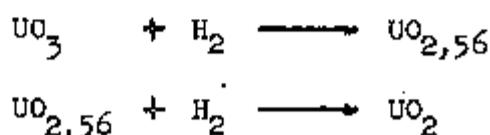
II.9.2 Efeito da temperatura

A velocidade da reação de redução, que depende de uma série de fatores, além da temperatura, torna-se significativa a partir de 480°C⁽⁴⁴⁾. À temperaturas entre 500 e 700°C o UO_3 -DUA reduz-se um pouco mais rapidamente que o UO_3 -NU, sendo que acima de 600°C o valor das relações de temperatura, segundo Lister e Gillies⁽²⁶⁾, é contrária à lei de Arrhenius, já que o valor a 700°C encontra-se entre os valo res a 500 e 600°C. Tal comportamento foi atribuído à competição exis tente entre os fenômenos de redução e de sinterização, uma vez que a velocidade do processo químico, em regime cinético, cresce exponencial mente com a temperatura, segundo a lei de Arrhenius, até atingir o re gime de difusão.

Pedregal e Solano⁽³¹⁾, estudando o processo de auto-re dução de diuranato de amônio, observaram que a menos de 450°C não ha via redução, obtendo-se somente U_3O_8 devido à fraca dissociação do NH_3 a essa temperatura.

II.9.3 Efeito da área superficial do UO_3

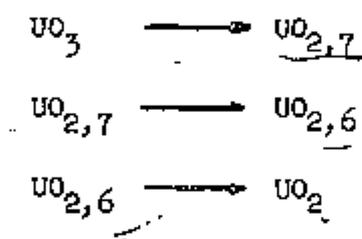
Marco e Mendel⁽⁶²⁾ estudaram a redução de UO_3 de eleva da área superficial (em torno de 26 m²/g) à temperaturas de 300 a 400 °C e pressões parciais de hidrogênio de 0,25 a 1 atm, e observaram que a redução parecia ser um processo em duas etapas, correspondentes às reações:



Os dados obtidos indicaram que ambas as reações são

primariamente controladas pela adsorção de hidrogênio na superfície do óxido, e as energias de ativação para a redução de UO_3 e $UO_{2,56}$ foram calculadas como sendo de 27 e 39 kcal/mol, respectivamente.

Notz e Mendel⁽⁶³⁾, estudando a redução de UO_3 de área superficial menor (de 2 a 5 m²/g), às temperaturas de 450 a 550°C e pressões parciais de hidrogênio de 0,25 a 1 atm, por meio de raios-X e observações cinéticas, interpretaram os resultados em termos de três reações consecutivas:



A primeira reação é a transformação difásica de UO_3 a U_3O_8 ortorrômbico (limite superior da fase U_3O_8), a segunda é a transição homogênea de U_3O_{8+} a U_3O_{8-} (limite inferior da fase U_3O_8), e a terceira é a conversão de U_3O_8 para uma estrutura cúbica (UO_2). Os dados obtidos indicaram ser a velocidade da reação diretamente proporcional à superfície específica do pó, e as energias de ativação para a 1ª e a 3ª. reações foram calculadas como sendo de $25,2 \pm 2,0$ e $30,6 \pm 1,8$ respectivamente.

II.9.4 Efeito de impurezas no UO_3

A presença de sulfato no UO_3 , pela adição de ácido sulfúrico ou enxofre ao nitrato de uranilo antes da sua decomposição aumenta a velocidade de redução^(37, 64, 65), embora sejam requeridos cerca de 150 ppm de SO_4^{--} para que tal efeito seja apreciável. Para explicar esse fenômeno, Moore⁽⁶⁶⁾ propôs a idéia de que tal reatividade seja devida a um reticulado de UO_3 deformado pela presença de sulfato no mesmo. Por outro lado, Barber sugeriu que a adição de sulfato retarda a desnitração entre 250-325°C, aumentando a reatividade do UO_3 ⁽²⁾.

Sabe-se também que a presença de HF inibe acentuadamen

te a redução de UO_3 ^(42,43,67), sendo tal fenômeno atribuído à formação de uma película protetora de fluoreto de urânio sobre a superfície do UO_3 . Esse UO_2F_2 reage com o hidrogênio a uma velocidade muito menor que o UO_3 .

II.9.5 Efeito do agente redutor

Verificou-se ser a amônia um agente redutor menos efetivo que o hidrogênio, a despeito dos dados termodinâmicos mais favoráveis (ver Tabela II.3), devido à presença de nitrogênio como um gás diluente ^(69,70). Estudos efetuados mostraram que as constantes de velocidade calculadas para a reação de redução de UO_3 com NH_3 são cerca de 10 vezes menores que as calculadas para a redução com H_2 , enquanto que as energias de ativação para os dois casos são bastante similares, pois diferem apenas em cerca de 10%.

Testes termogravimétricos efetuados em Hanford indicaram que o UO_2 obtido por redução de UO_3 com NH_3 é mais rapidamente hidretado que o UO_2 obtido por redução de UO_3 com H_2 , embora a velocidade de redução seja maior no segundo caso (cerca de 1,5 vezes) e a cinética e o mecanismo das respectivas reações sejam diferentes ⁽⁷¹⁾. Considera-se que a amônia é cataliticamente decomposta na superfície do óxido e que a redução é efetuada pelo hidrogênio nascente. Esta decomposição, entretanto, é um fenômeno complicado, envolvendo a molécula da amônia em si, e não apenas o H_2 resultante de uma prévia reação de dissociação.

Na redução com amônia, a primeira parte da reação é mais rápida que com hidrogênio e a parte final é mais lenta. Essa alteração na taxa da reação coincide com a mudança de fase $U_3O_8 \rightarrow UO_2$, que ocorre aproximadamente no ponto de composição $UO_{2,56}$, retardando o processo de difusão em todo o restante da reação.

II.10 PROPRIEDADES DO UO_2 ^(72,73,74)

O dióxido de urânio é uma substância marrom, densa, com alto ponto de fusão, e tem uma estrutura cúbica centrada na face do tipo da

fluorita. Seu reticulado pode acomodar átomos estranhos, como por exemplo os produtos de fissão, sem alterar significativamente a sua estrutura cristalina e, por conseguinte, sem produzir grandes alterações dimensionais. É estável à ação da água a altas temperaturas, quando comparado com o urânio metálico e suas ligas e, como é isotrópico, não está sujeito a alterações dimensionais quando submetido à irradiação. Seu conteúdo em oxigênio é de baixa seção de choque para nêutrons. Portanto, a sua utilização como combustível em reatores de potência onde altas temperaturas e taxas de queima são envolvidas, é plenamente satisfatória. Na Tabela II.4 estão resumidas algumas características mais importantes do UO_2 .

TABELA II.4 - Algumas características importantes do UO_2

Estrutura cristalina	cúbica centrada na face (tipo CaF_2)
Parâmetro de retículo (Å)	5,4704 (20°C)
Densidade teórica (g/cm^3)	10,97
Ponto de fusão (°C)	2760 ± 30
Condutividade térmica (w/cm. °C)	0,105 a 100°C e 0,0351 a 1000°C
Calor específico (cal/mol. °C)	$C_p = 18,45 + 2,431 \cdot 10^{-3}T - 2,272 \cdot 10^{-5}T^{-2}$
Calor de formação (kcal/mol)	- 259,2 ± 0,6 (298°K)
Energia livre de formação (kcal/mol)	- 246,6 ± 0,6 (298°K)
Entropia (cal/mol. °C)	18,6 ± 0,1 (298°K)
Seção de choque de absorção para nêutrons térmicos (cm^{-1})	0,188

Fonte: referência (75)

Como pô as propriedades do UO_2 dependem do método de preparação. Dados publicados sobre as suas características físicas, tais como superfície específica, densidade, porosidade, tamanho do cristalito e microestrutura, mostram grandes variações. Contudo, a experiência acumulada através dos dados obtidos mostra que essas propriedades, assim

como a estabilidade à oxidação e a relação O/U são acentuadamente dependentes do histórico da preparação do pó e podem ser controladas pelas condições de processamento.

Superfícies específicas de pós de UO_2 preparados por redução com hidrogênio a partir de UO_3 são sensivelmente dependentes da temperatura de redução. Para pós preparados a partir de DUA, a temperatura de calcinação é muito importante na determinação da superfície específica do UO_2 produzido. Quanto maior for a temperatura, menor a superfície específica, embora não haja, aparentemente, relação entre as superfícies específicas do DUA de partida e do UO_2 produzido.

A estabilidade do UO_2 à oxidação atmosférica é proporcionalmente dependente da sua superfície específica. Quando a mesma é baixa (em torno de $2 \text{ m}^2/\text{g}$) o óxido é perfeitamente estável, mas quando é alta (acima de $10 \text{ m}^2/\text{g}$) ele se oxida facilmente em contacto com o ar até a composição aproximada do U_3O_8 . O processo de oxigenação é exotérmico e, se o tamanho das partículas é pequeno, o calor devido à absorção de oxigênio despreendido por unidade de volume é maior que a perda por condutividade térmica, fazendo com que a temperatura da partícula e, consequentemente, a velocidade da reação de oxigenação, aumentem^(26,76). Por esta razão, a estabilidade do UO_2 à oxidação depende fundamentalmente da temperatura de redução: quanto maior a temperatura maior a estabilidade, uma vez que o tamanho de partícula do óxido obtido é maior à temperaturas mais elevadas.

A densidade e o tamanho médio de partícula do UO_2 produzido dependem da densidade e do tamanho de partícula do UO_3 original e da temperatura de redução, embora o tamanho do cristalito, a uma primeira aproximação, dependa mais da temperatura do que do modo de preparação. Reduções a baixa temperatura (350°C) dão menores cristalitos, enquanto que a altas temperaturas (800°C) o cristalito é maior. Dependendo do método de preparação, o tamanho de partícula varia desde alguns micra até vários milímetros. O formato compreende esferas, agulhas e partículas irregulares (esféricas ou angulares). A estrutura interna varia desde fragmentos sólidos até massas esponjosas, observando-se que a maioria dos pós é constituída de fragmentos, ou seja, agregados ou partículas⁽⁷⁷⁾.

A densidade real de um determinado UO_2 , obtida pelo deslocamento de um fluido (hélio ou tetracloreto de carbono, por exemplo), depende sobretudo da sua relação O/U e da densidade do óxido de partida, embora as densidades obtidas pelo deslocamento de líquidos sejam geralmente mais baixas, devido à incompleta penetração do mesmo em todos os poros do sólido. A densidade média ou aparente de um pó de UO_2 , definida como a relação entre massa e volume, medidos de acordo com o método padrão de encher um recipiente de dimensões específicas e pesar essa quantidade, é uma função da distribuição da porosidade e do tamanho e forma das partículas, de modo que os efeitos do método de preparação são complexos e difíceis de avaliar.

A densidade de um UO_2 aumenta se ele é aquecido acima da sua temperatura de preparação e, dependendo da técnica empregada, os valores da densidade real de pós de UO_2 são bastante próximos da sua densidade teórica, indicando que eles consistem de grânulos densos, com pouca porosidade fechada e quantidade variável de poros abertos, ou são consideravelmente menores que a mesma, indicando que eles têm pouca porosidade aberta e uma quantidade considerável de poros fechados, como é o caso dos UO_2 obtidos de óxidos mais pesados por redução com hidrogênio.

Como no caso do UO_3 , a reatividade química de um determinado pó de UO_2 pode ser bastante diferente da sua produtividade, assumida como sendo a quantidade relativa do material que pode ser satisfatoriamente processada. Um UO_2 altamente reativo, por exemplo, pode dar baixo rendimento na etapa de fluoridretação devido à alta taxa de reação, originando elevadas temperaturas de partícula e, conseqüentemente, fusão ou sinterização do UF_4 parcialmente convertido, inibindo a fluoridretação do UO_2 restante que está protegido por uma camada do material fundido ou sinterizado. O grau de fusão ou sinterização do material depende não somente da taxa de reação em um ponto particular do leito da reação, mas também das condições do processo que são tão importantes como as características do material de partida.

II.11 CONTROLE DAS CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO

Os maiores problemas encontrados nos sistemas de redução de óxi

dos de urânio são: controle de temperatura (devido aos baixos coeficientes de transferência de calor dos sólidos reagentes), reatividade do material a ser processado e deficiente contacto entre gases e sólidos.

A importância do controle da temperatura é devido ao seu efeito sobre a reação de redução e sobre a reatividade do produto quando da sua fluoridretação. Desde que essas reações são altamente exotérmicas e, sob as condições usuais, têm taxas de reação bastante elevadas, o calor deve ser rapidamente removido do leito do pó, a fim de evitar superaquecimento, o que ocasiona a sinterização das partículas e interfere no prosseguimento da reação, devido à perda de reatividade do produto. Se, por outro lado, o calor for removido mais rapidamente do que é produzido, a temperatura ficará abaixo do ponto ideal, e a redução - também será afetada resultando em baixo rendimento ou reação incompleta.

Há, portanto, a necessidade de se ter um bom controle da temperatura a fim de que a velocidade de produção de calor seja igual à sua velocidade de dissipação, o que é difícil de se conseguir na prática, uma vez que a transferência de calor através dos óxidos é bastante baixa. Um certo controle da temperatura interna poderia ser feito, tentando-se nivelar a temperatura externa do reator e diminuindo-se a vazão ou a concentração do gás redutor, o que também é difícil de se conseguir, a não ser empregando-se um reator tal como o de leito móvel, onde há uma melhor transferência de calor.

A deficiência de contacto gás-sólido no processo de redução também é importante sob o ponto de vista de rendimento e economia, pois é um problema inerente a esse tipo de reação, e a sua solução, em termos práticos, pode ser considerada como limitada a duas alternativas: a) a utilização de um sistema de reação onde haja um bom contacto entre o gás redutor e o sólido a ser processado, como um reator de leito móvel; b) um grande excesso de gás quando se utiliza um sistema onde esse contacto é menos eficiente, como um reator de leito estático, por exemplo.

Um outro problema encontrado nos processos de preparação de UO_2 é o da sua estabilidade à oxidação atmosférica. Dependendo princí-

almente da temperatura de redução, o UO_2 obtido é tão reativo (pirofórico) que se oxida rapidamente em contacto com o ar atmosférico após a sua remoção do meio redutor. Uma das maneiras de se evitar a formação desses óxidos pirofóricos é efetuar-se a redução a altas temperaturas, geralmente entre 800 e 1000°C. Quando as condições de processamento não permitem, é necessário proceder-se a estabilização do UO_2 obtido, existindo para isso vários métodos industrialmente utilizados.

Uma das técnicas comumente adotada é a de proceder-se à sua armazenagem em atmosfera protetora de CO_2 , colocando o UO_2 num recipiente contendo gelo seco durante um período de meia a quatro horas⁽⁷⁶⁾. O óxido submetido a esse tratamento pode, em seguida, ser trabalhado ao ar livre, observando-se, porém, uma lenta oxidação que atinge em trinta dias o seu valor máximo constante de $UO_{2,25}$. Uma outra maneira de se evitar essa piroforicidade do UO_2 é aquecê-lo a uma temperatura mais elevada, a fim de diminuir a sua reatividade. Esse aquecimento é efetuado à temperaturas da ordem de 800°C, durante um período de tempo variável entre uma e quatro horas, dependendo da quantidade de óxido a ser tratada⁽⁷⁸⁾. Nas instalações francesas de Malvesi a estabilização do UO_2 é feita por processo contínuo, injetando-se uma mistura de oxigênio e nitrogênio à temperaturas entre 20 e 120°C com um tempo de residência variável entre 15 e 30 minutos⁽⁷⁹⁾. A proporção da mistura não é fornecida por se tratar de interesse de patente, mas sabe-se que o teor de oxigênio é muito pequeno em relação ao nitrogênio⁽⁷⁸⁾.

II.12 TIPOS DE EQUIPAMENTOS EMPREGADOS NA PREPARAÇÃO DE UO_2 ^(2b)

Na preparação de UO_2 por redução de óxidos superiores são utilizados vários tipos de reatores para efetuar o contacto entre os gases e os sólidos reagentes, apresentando cada um deles as suas vantagens e desvantagens, sendo a escolha ditada principalmente pela escala de produção e economia do processo.

Para produção em larga escala dá-se preferência a sistemas contínuos, enquanto que em pequena escala são empregados geralmente sistemas descontínuos em batelada, devido ao seu custo mais baixo e facilidade

dade de operação. Os reatores descontínuos de leito fixo, entretanto, são muito mais ineficientes no contacto gás-sólido que os reatores de leito móvel, de leito fluidizado ou de leito agitado.

Um dos sistemas descontínuos mais comumente utilizados para a preparação de UO_2 consiste basicamente de uma caixa de aço inoxidável, dentro da qual são colocadas bandejas, também de aço inoxidável, com o material a ser processado, inserida em um forno elétrico. O gás redutor é injetado através de um dos tubos da tampa e sai pelo outro, em cujo extremo o excesso de hidrogênio é imediatamente queimado. Após a operação o UO_2 é resfriado no interior do reator sob atmosfera redutora ou inerte para evitar a sua oxidação. A quantidade de gás redutor utilizado nessas operações é da ordem de 50 a 100% em excesso sobre o consumo estequiométrico requerido e o tempo de operação é da ordem de 5 a 7 horas.

No Departamento de Metalurgia Nuclear (DMN) do IEA o UO_2 é preparado por processo semi-contínuo utilizando um trem de botes de grafita empurrado manualmente em um forno de mufla tubular sob atmosfera de hidrogênio^(80,81). Os botes contendo o material a ser reduzido são introduzidos pela parte anterior do forno, em intervalos de meia hora, à medida que os outros, com o óxido já processado, são retirados pela parte posterior. Nessas operações de carga e descarga dos botes as extremidades do forno são purgadas com argônio, e o material antes de ser retirado é resfriado passando em zona dotada de camisa de água.

Além dos sistemas acima citados, são ainda utilizados na preparação de UO_2 em regime descontínuo reatores de leito fluidizado estacionário e de leito agitado estacionário.

Os reatores de produção contínua são constituídos geralmente de tubos verticais ou horizontais ou os dois combinados, aquecidos por meio de fornos elétricos, sendo o UO_3 alimentado em contracorrente com o gás redutor sob temperatura e vazão controladas. Esses reatores podem ser de leito agitado, de leito fluidizado, de leito móvel, de esteiras vibratórias ou fornos rotativos contínuos.

O princípio do reator de leito agitado consiste meramente no

transporte mecânico do óxido a ser reduzido através de um tubo horizontal aquecido, por meio de um mecanismo de rosca sem fim, em contracorrente com o gás redutor, sendo os gases em excesso queimados na saída.

Os reatores de leito móvel e de leito fluidizado consistem em essência de um leito sólido que se move verticalmente em contracorrente com o gás redutor. No sistema de leito fluidizado a velocidade do gás é muito acima da velocidade mínima de fluidização para a maior partícula presente, e o pó, que é geralmente alimentado numa posição intermediária do corpo do reator, é completamente fluidizado ocorrendo, então, transporte ascendente, e o produto é retirado pela parte superior do reator. No sistema de leito móvel a velocidade do gás é muito abaixo da velocidade de fluidização e o sólido, que nesse caso é alimentado pela parte superior do reator move-se de cima para baixo, por onde é retirado. Se a velocidade do gás é pouco acima da velocidade mínima de fluidização, o leito sólido é parcialmente fluidizado, tendo-se então uma combinação dos dois sistemas.

No reator de esteira vibratória o material a ser processado é alimentado por meio de uma rosca transportadora e caminha em contracorrente com o gás redutor devido à vibração da esteira, que é montada de modo a vibrar periodicamente no interior de um forno elétrico. O tempo de residência do leito sólido pode ser ajustado em função do ciclo de vibração, conforme o tipo de UO_2 que se quer obter.

II.13 ESPECIFICAÇÕES DE ÓXIDOS PRODUZIDOS EM OUTRAS INSTALAÇÕES ⁽⁸²⁾

A título de ilustração, estão reproduzidas abaixo as especificações de dióxidos de urânio produzidos em algumas instalações em outros países, e destinados, evidentemente, à obtenção de UF_4 .

1) Especificações do UO_2 canadense

Relação O/U	2,03 max.
Superfície específica (BET)	5,5 m ² /g
Conteúdo de urânio	87,9%
Densidade solta	2,8 g/cm ³

Densidade batida	4,1 g/cm ³
Impurezas químicas (ppm max.)	
B	0,15
Cd	0,2
Cr	10,0
Fe	50,0
Mn	2,0
Ni	5,0
Si	10,0

2) Especificações do UO₂ francês

Relação O/U	2,02 max.
Superfície específica (BET)	2 a 8 m ² /g
Conteúdo de urânio	87,8%
Impurezas químicas (ppm max.)	
Al	20
B	0,2
Cd	0,2
Cr	10
Cu	5
Fe	20
Mn	5
Ni	10
P	40
Si	30
Th	20

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

III.1 INTRODUÇÃO

Como já foi mencionado, este trabalho faz parte de um programa de treinamento que visa principalmente à aquisição de experiência no campo da tecnologia de preparação de UO_2 e de UF_4 antes do funcionamento da planta piloto em regime contínuo, e também à produção de uma certa quantidade desses dois produtos com qualidade satisfatória para que se possa dar início às operações da referida instalação.

Os estudos iniciados em escala de laboratório foram subdivididos em duas partes distintas: preparação de UO_2 e conversão de UO_2 a UF_4 , por razões já explicadas anteriormente. Essas duas etapas foram executadas simultaneamente e a sua organização obedeceu a um esquema e laborado de tal forma que os dados obtidos por um dos pesquisadores pudessem ser imediatamente confrontados com os do outro, numa sequência lógica, dada a dependência fundamental existente entre os mesmos. Isto porque a obtenção de um UF_4 de boa qualidade, sob condições determinadas, depende da obtenção de um UO_2 com boas características fluoridre-táveis, o que só pode ser efetivamente comprovado na prática convertendo-o a UF_4 .

Esta dissertação apresenta, portanto, um estudo feito em laboratório das condições de obtenção de pós de UO_2 apropriados a sua conversão a UF_4 , tendo em vista que a instalação e operação de uma unidade de semi-piloto para treinamento e produção em pequena escala requeria uma investigação preliminar não só do tipo de equipamento a ser utilizado, como também das principais variáveis que poderiam afetar as condições de processamento.

III.2 EQUIPAMENTO EMPREGADO

III.2.1 Critérios para escolha do equipamento

Considerando-se o que foi exposto no item anterior, a escolha do equipamento para a execução das experiências foi imposta, de antemão, pela necessidade de se ter uma instalação que pudesse ser utilizada tanto para a redução de DUA com NH_3 anidro como também para a fluoridretação de UO_2 com HF anidro.

Devido principalmente às limitações técnicas e econômicas, em se tratando de uma instalação em escala de laboratório, mas que deveria posteriormente ser transponível para uma escala semi-piloto, optou-se pela utilização de um sistema onde ambas as reações seriam executadas num reator de leito estático operando em regime descontínuo, considerando-se o seu custo mais baixo e facilidade de construção e operação. O reator foi construído em inonel, por ter sido este o único material disponível no mercado compatível com os reagentes utilizados (HF e NH_3) dentro das condições previstas para a execução das operações, de acordo com consultas realizadas na literatura⁽⁸³⁾ e junto aos fabricantes especializados.

Justificam-se plenamente, portanto, as limitações naturais decorrentes das operações em regime de batelada, onde o contacto entre os gases e os sólidos reagentes é menos eficiente, principalmente em reatores de leito fixo. Mesmo porque não se cogitou, pelo menos em princípio, já que não é o objetivo principal do programa, no aspecto da viabilidade econômica de produção de UO_2 e de UF_4 em tal instalação, embora posteriormente possa ser feito um estudo a respeito.

III.2.2 Montagem da instalação em laboratório

Conforme mostra o diagrama da Figura III.1, a instalação experimental, montada numa das capelas disponíveis do Laboratório Técnico do DEQ, consta basicamente de: a) Sistema de alimentação de gases; b) Sistema de reação; c) Sistema de absorção de gases residuais. A distribuição da instalação foi feita de modo a permitir a exe

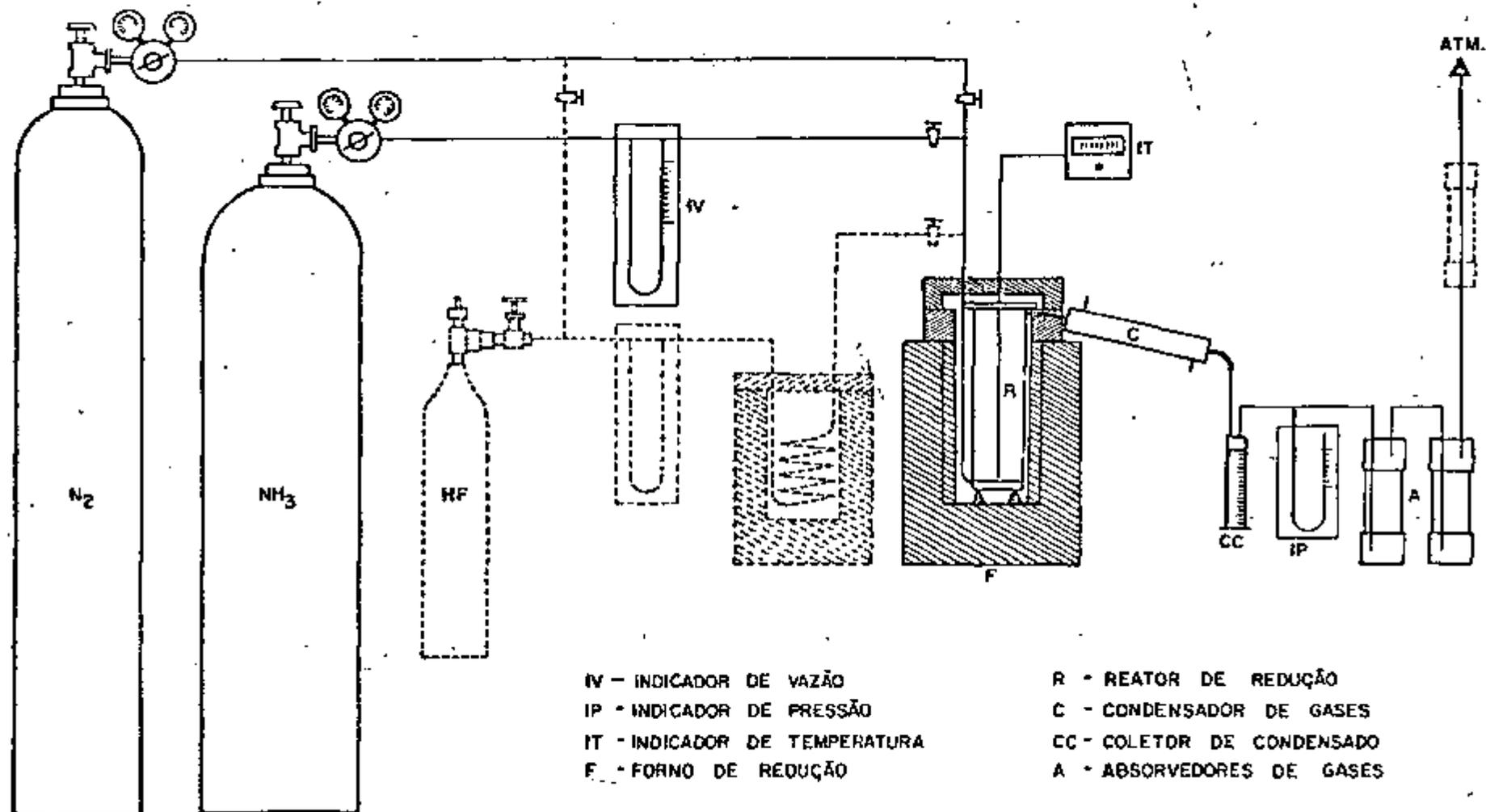


FIGURA III.1 - Representação esquemática da instalação experimental de redução em laboratório

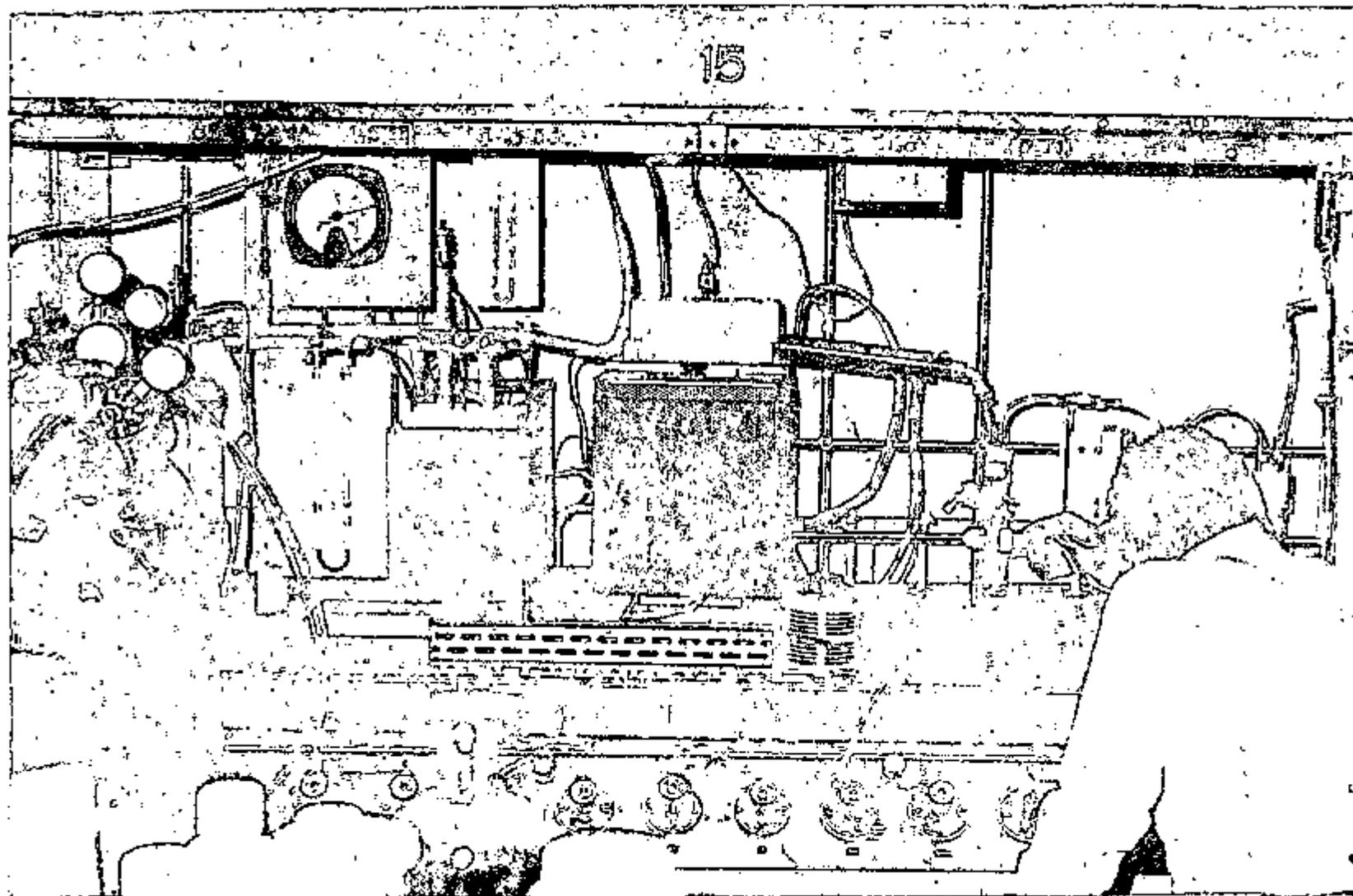


FIGURA III.2 - Montagem da instalação experimental de preparação de UO_2 em laboratório.

cução em seqüência de todas as etapas (calcinação, redução e fluoridretação) numa mesma operação. No desenho as linhas tracejadas representam a parte correspondente à etapa de fluoridretação que, como já foi explicado, é objeto de outra dissertação⁽¹⁾, enquanto que as linhas cheias representam a parte correspondente à etapa de preparação de UO_2 , que será descrita a seguir.

O sistema de alimentação de gases compõe-se de dois cilindros: um de NH_3 e outro de N_2 , ambos conectados ao sistema de reação por meio de tubos de polipropileno. Na linha de NH_3 existe um indicador de fluxo, constituído em essência de um manômetro diferencial calibrado para medir a vazão do gás em litros/hora. O instrumento foi confecionado com tubo de vidro, contendo mercúrio como líquido manométrico, e montado numa placa de lucite. A unidade de N_2 tem a finalidade de purgar o sistema quando necessário, sendo utilizado também para a estabilização do óxido obtido, como será visto posteriormente.

O sistema de reação, que é comum a todas as etapas, é constituído por um reator cilíndrico de inonel (ver Figuras III.3 e III.4), com capacidade para processar até 1 kg de DUA por batelada, inserido em um forno elétrico do tipo comumente utilizado em laboratório. Os gases são injetados pela parte inferior do reator e passam através de uma placa perfurada a fim de uniformizar a sua distribuição no interior do mesmo. O tubo de admissão, localizado no interior do forno, serve também como pré-aquecedor dos gases, para evitar o resfriamento do leito da reação. A alimentação do diuranato a ser processado e a retirada do produto após o término da operação são feitas pela parte superior do reator removendo-se a sua tampa. A vedação após o fechamento é assegurada por meio de juntas de amianto revestidas com inonel.

A temperatura da reação é dada por um pirômetro acoplado a um par termoeletrico de cromel-alumel, colocado no centro do reator e isolado do meio reagente por intermédio de um tubo de proteção. O fato de o termoelemento poder ser deslocado livremente dentro desse tubo permite a leitura imediata da temperatura interna em qualquer ponto ao longo do eixo axial do leito sólido. A água resultante das reações é condensada no tubo de saída, que é em síntese um condensador de gases, e é recolhida numa proveta graduada de polipropileno com 200 ml

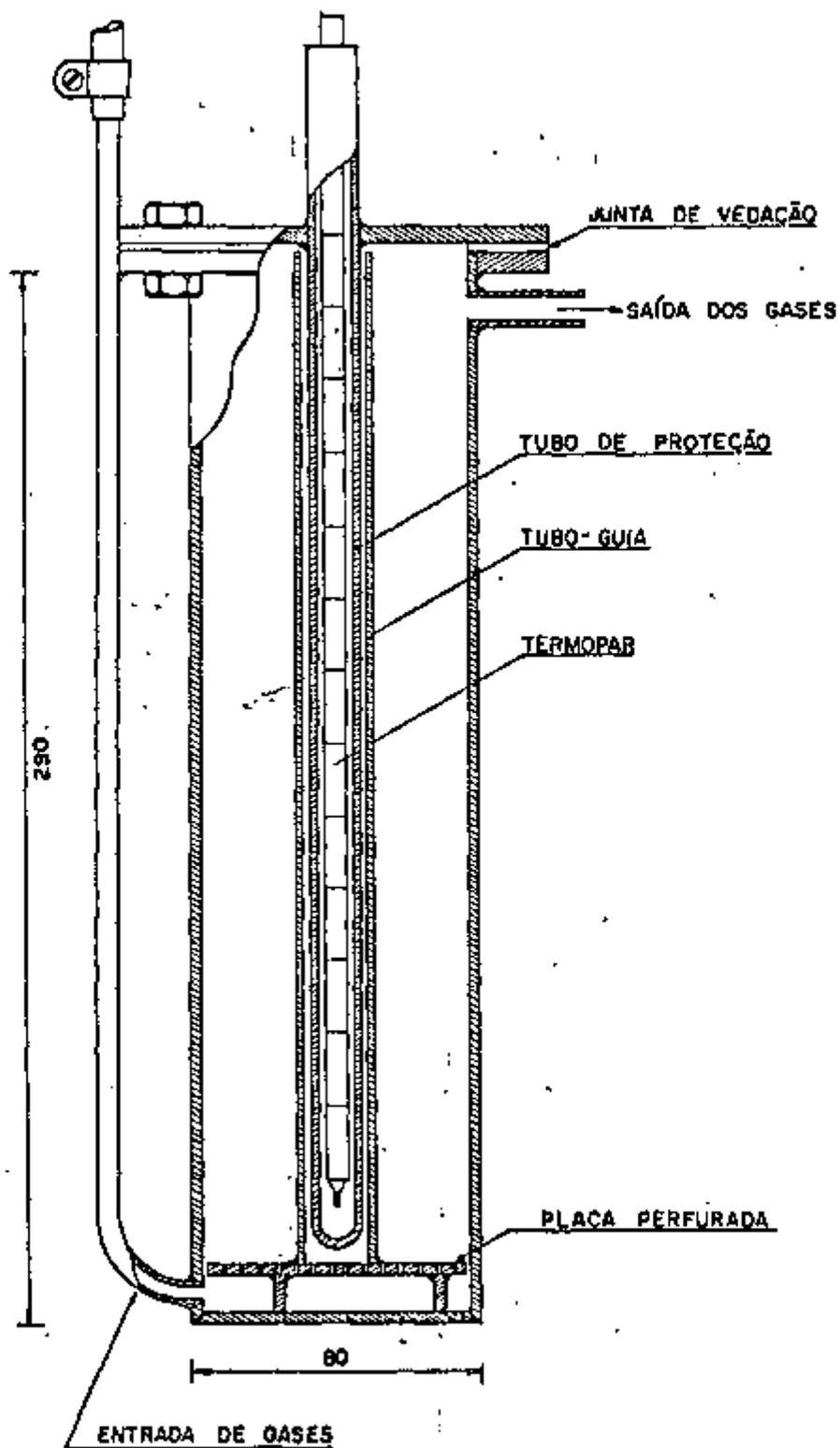


FIGURA III.3 - Reator de redução (corte transversal)

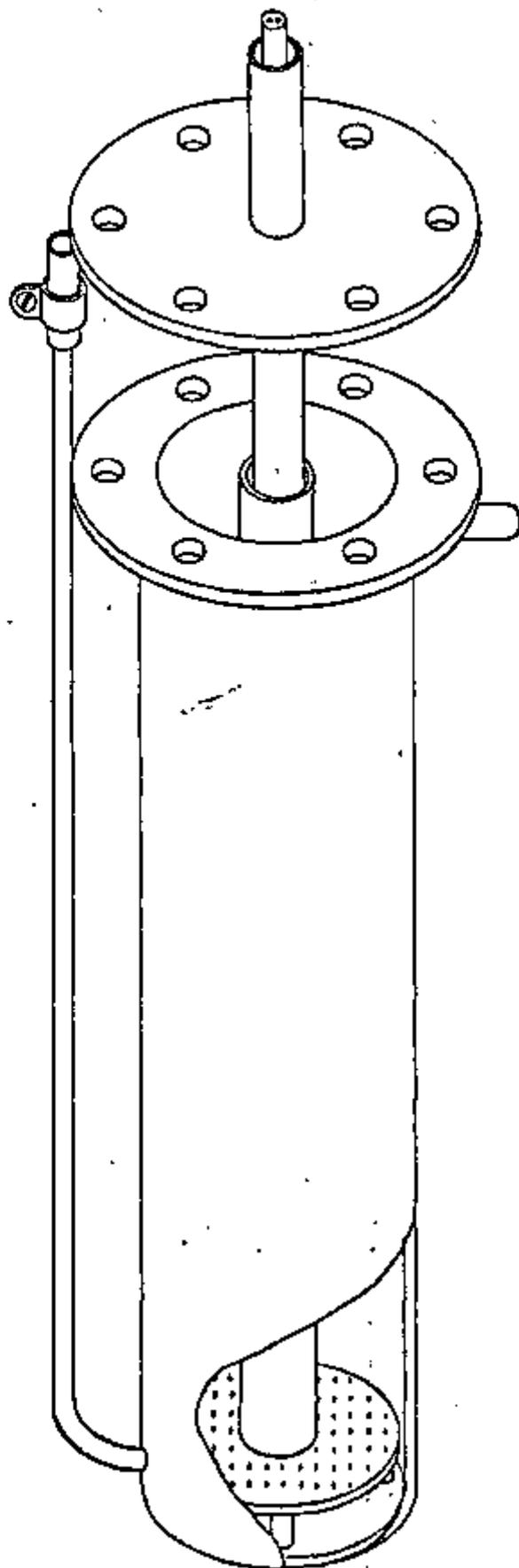


FIGURA III.4 - Reator de redução (isométrico)

de capacidade. Dessa maneira pode-se determinar não somente o volume total de água desprendida, como também a velocidade de condensação.

O sistema de absorção compõe-se de dois cilindros de PVC com 500 ml de capacidade cada, onde os gases provenientes da reação são borbulhados numa solução de H_2SO_4 2 M. O excesso de NH_3 não craqueado é absorvido pela solução e os demais gases são lançados para a atmosfera. Todas as conexões entre o condensador, a proveta e os recipientes de absorção são feitas também com tubos de polipropileno.

III.3 CONSIDERAÇÕES SOBRE O DIURANATO DE AMÔNIO UTILIZADO

O DUA utilizado como material de partida nas experiências executadas neste trabalho foi obtido nas instalações piloto de purificação de urânio do DEQ. É importante, contudo, fazer-se um esclarecimento a respeito da sua maneira de preparação uma vez que, conforme já foi mencionado no início desta dissertação, houve a necessidade de se efetuarem modificações nas condições usuais de precipitação, a fim de se obter um DUA apropriado à produção de UF_4 pelo processo contínuo.

O motivo principal foi que a matéria prima a ser empregada nesse processo, ou seja, o UO_2 obtido pela decomposição térmica do diuranato preparado da maneira usual (precipitado a pH 7), não apresentava a rigidez mecânica necessária ao seu emprego em reatores de leito móvel. Sabendo-se, de antemão, que esse problema só seria resolvido definitivamente após a instalação do filtro rotativo, o que permitiria a produção contínua de um DUA com características constantes e definidas, efetuou-se uma série de experiências com o intuito de procurar a solução mais adequada, dentro das disponibilidades atuais.

Chegou-se, então, à conclusão, de que um dos requisitos fundamentais seria o de proceder-se à sua precipitação a pH 4, ao invés de pH 7 a 7,5 como era feito anteriormente. Em vista disso, passou-se a preparar o DUA por esse novo sistema, sendo produzidos cerca de 4000 kg para serem utilizados na instalação piloto de UF_4 .

Considerando-se os objetivos do programa de treinamento, do

qual este trabalho faz parte, decidiu-se obviamente pelo emprego desse mesmo tipo de diuranato como material de partida nas experiências a serem executadas. A Tabela III.1 mostra uma análise típica desse DUA.

TABELA III.1 - Análise típica do diuranato de amônio utilizado nas experiências.

Teor de urânio	70,6 %
Teor de urânio (em U_3O_8)	83,3 %
Teor de urânio (em UO_3)	84,8 %
Teor de NH_3	3,0 %
Densidade aparente (solta)	0,91 g/cm ³
Densidade batida	1,15 g/cm ³
Densidade real	4,95 g/cm ³
Superfície específica	0,91 m ² /g
Tamanho médio de partícula	2,34 μ
Impurezas químicas (ppm/U max.)	
Fe	14
Si	80
Mn	1
B	0,2
Mg	2
Pb	1
Ag	0,1
Cr	3
Sn	1
Al	4
Ni	4
Bi	1
Mo	6
V	11
Cu	0,5
Cd	0,3
Zn	50
P	50

A análise desse diuranato foi executada no DEQ, pelo Laboratório Analítico (determinação dos teores de urânio e amônio), pelo Laboratório de Espectrografia (determinação das impurezas) e pelo Laboratório Técnico, com a colaboração do Departamento de Metalurgia Nuclear, (determinação das características físicas).

III.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As operações de preparação de UO_2 , de acordo com o esquema adotado neste trabalho, foram executadas basicamente em duas etapas: de composição térmica do DUA e redução do óxido obtido a UO_2 , sendo utilizado em cada experiência 1 kg de diuranato de amônio.

A primeira etapa é efetuada aquecendo-se o DUA até uma determinada temperatura, que é então mantida constante durante 60 minutos para assegurar a sua completa decomposição, o que pode ser observado pela interrupção da condensação de água. A velocidade de aquecimento do forno é controlada aumentando-se a sua temperatura de um certo valor a cada 10 minutos.

Ajusta-se, em seguida, a temperatura do leito da reação no valor desejado para se efetuar a redução e inicia-se a segunda etapa injetando-se NH_3 sob vazão controlada, durante um tempo determinado, levando-se em consideração a quantidade em excesso necessária para se completar a reação. Uma vez terminada a operação, procede-se ao resfriamento do óxido obtido que é, então, removido do reator e estocado em sacos plásticos, sendo antes retiradas amostras para análise.

Em virtude da alta reatividade do UO_2 obtido, o qual, dependendo da temperatura de reação adotada, oxida-se rapidamente em presença de ar após a sua remoção do reator, é necessário proceder-se à sua estabilização a fim de possibilitar a determinação das suas características químicas e físicas. Por razões que serão posteriormente discutidas, essa estabilização pode ser efetuada de duas maneiras:

- a) Aquecendo o produto obtido durante uma hora a $800^{\circ}C$ após terminada a reação de redução e antes de se iniciar o seu

resfriamento;

b) Mantendo o óxido obtido sob atmosfera de nitrogênio durante o resfriamento e, em seguida, por mais 30 minutos após ter atingido a temperatura ambiente.

Foram, então, executadas duas séries de experiências, adotando-se em cada uma delas uma das alternativas propostas, mas mantendo-se em ambas o mesmo critério de estudo das variáveis experimentais, de acordo com a programação descrita a seguir.

III.5 PROGRAMAÇÃO EXPERIMENTAL

III.5.1 Estudo das variáveis experimentais

Com a finalidade de se determinar as melhores condições de obtenção de um UO_2 adequado a sua conversão a UF_4 , foi estabelecida uma programação por meio da qual estudou-se o efeito das variáveis experimentais sobre as características do óxido obtido. Foram as seguintes as variáveis estudadas:

- Temperatura de calcinação do diuranato de amônio
- Temperatura de redução do óxido obtido na calcinação
- Excesso de NH_3
- Vazão de NH_3 e tempo de redução
- Velocidade de aquecimento

O estudo de cada uma dessas variáveis foi efetuado separadamente, dentro de uma sequência lógica, mantendo-se constantes as demais condições de operação. A fixação desses valores foi feita, em princípio, dentro de um critério mais ou menos arbitrário, mas baseando-se sempre não só nos dados encontrados na literatura, como também na necessidade posterior de extrapolação dos dados para a escala semi-piloto. À medida que as etapas de estudo foram sendo concluídas, os dados previamente fixados foram sendo substituídos pelos valores reais obtidos, no caso de não coincidirem.

Cumpra também ressaltar que certas condições foram fixadas de antemão em função de exigências do projeto da planta de produção contínua. Uma delas foi o emprego do DUA precipitado a pH 4, por razões já explicadas no item III.3. A outra foi o emprego de amônia gasosa como agente redutor, por três razões principais, consideradas como vantajosas em relação ao hidrogênio: 1º) menor risco de manipulação; 2º) por ser cerca de 40% mais barato; 3º) por apresentar uma energia livre de reação mais favorável.

III.5.2 Temperaturas de calcinação e redução

A determinação das temperaturas de calcinação e de redução foi feita, em princípio, conjuntamente, dentro de uma determinada faixa de variação, já que ambas as etapas são executadas em sequência numa mesma operação. Todavia, considerando-se que a redução é feita a partir do óxido obtido na etapa de calcinação, e que a sua composição, que é função da temperatura de calcinação, deve ser conhecida para que se possa fazer o balanço estequiométrico do consumo do agente redutor, foi feito, a priori, um estudo separado das condições de calcinação.

A faixa de temperatura estudada, em ambos os casos, foi de 300 a 750°C, baseado em consulta realizada na literatura especializada e em estudos previamente realizados, levando-se em consideração a faixa viável de temperatura a ser utilizada na instalação semi-piloto, que foi prevista para processar quantidades de DUA da ordem de 20 kg.

Abaixo de 250°C praticamente não há reação, e entre 250 e 300°C a decomposição do DUA requer um tempo demasiadamente longo para se completar quando se processam grandes quantidades, o que não seria conveniente considerando-se a disponibilidade de tempo útil para se executar as experiências. Temperaturas acima de 750°C, além de ocasionar a sinterização do produto obtido, exigiriam a construção de um forno que, conforme consultas feitas junto aos fabricantes especializados, seria excessivamente caro em relação ao orçamento disponível. É preciso que se considere também que a temperatura máxima de operação da planta piloto de produção contínua foi prevista para 700°C.

O estudo das temperaturas de calcinação e de redução foi, então, executado em duas etapas:

1º) Delimitação da faixa de operação, feita de acordo com a programação esquematizada na Tabela III.2, onde se observa um intervalo de 150°C entre cada ponto estudado.

2º) Ajuste das temperaturas de operação dentro da faixa delimitada no estudo anterior, com intervalos de 50°C entre cada ponto estudado.

TABELA III.2 - Delimitação da faixa de temperaturas a serem utilizadas no processo.

Temperatura de calcinação	Temperatura de redução
°C	°C
300	300
	450
	600
	750
450	300
	450
	600
	750
600	300
	450
	600
	750
750	300
	450
	600
	750

Na determinação das temperaturas, as demais condições de operação foram mantidas constantes dentro dos seguintes valores, previamente fixados:

- Velocidade de aquecimento: 100°C/10 minutos
- Vazão de NH_3 : 40 litros/hora
- Excesso de NH_3 : 100% sobre o estequiométrico requerido.

III.5.3 Excesso de NH_3

No estudo das demais variáveis o excesso de NH_3 foi fixado em 100% sobre o consumo estequiométrico requerido, com base no levantamento bibliográfico efetuado (Cap. II), onde se observa a necessidade de um excesso que oscila geralmente entre 50 e 100% para operações desse tipo. Foi feita, então, uma variação do consumo de NH_3 desde a quantidade estequiométrica necessária até um excesso de 200%, tomando-se 50, 100 e 150% como valores intermediários. O cálculo desse excesso foi feito, evidentemente, com base no tipo de reação de redução a ser executada, o que será descrito posteriormente.

III.5.4 Vazão de NH_3 e tempo de redução

Sendo a reação de redução exotérmica e heterogênea, a sua velocidade pode ser limitada pela velocidade de transporte do gás, que se difunde por toda a estrutura do sólido, até a zona de reação. Em outras palavras, uma variação na vazão do gás acarreta uma variação do tempo de contacto entre os reagentes, podendo ocasionar uma sensível alteração na taxa de reação, que se manifesta sob a forma de produção de calor. Portanto, como já foi discutido anteriormente (§II.11), o fluxo de gás pode atuar como um agente controlador, influenciando não só no rendimento da reação como também nas características do produto obtido.

Foi feito, então, um estudo do efeito da vazão de NH_3 entre 20 e 80 litros/hora, com intervalo de 20 l/h entre cada ponto investigado. Para o estudo das demais variáveis, o fluxo havia sido fixado em 40 litros/hora, dentro de um critério até certo ponto arbitrário, mas baseado no tempo médio de operação requerido em função da massa de diuranato a ser processada. Operações demasiadamente longas requerem um grande consumo de energia elétrica, enquanto que as demasiadamente cur

tas podem resultar em baixo rendimento de reação, decorrente de insuficiente tempo de contacto entre o gás e o sólido.

III.5.5 Velocidade de aquecimento

Conforme citações encontradas na literatura, a velocidade de aquecimento pode exercer alguma influência sobre as características do UO_2 obtido, principalmente quanto à sua densidade e superfície específica. Em virtude disso foram estudadas velocidades de aquecimento entre 25 e 120°C/10 minutos, em função, evidentemente, da regulação do aquecimento do forno, dadas as dificuldades em se controlar a velocidade da reação em si, que depende também de uma série de outros fatores já citados.

III.6 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS OBTIDOS

III.6.1 Relação O/U

O cálculo da relação O/U das amostras obtidas é feito a partir da determinação direta dos conteúdos de urânio total e urânio tetravalente por volumetria, segundo método desenvolvido no Laboratório de Química Analítica do DEQ⁽⁸⁴⁾.

III.6.2 Superfície específica e diâmetro médio de partícula

Foram obtidos pelo método de Fischer, utilizando-se um aparelho "Sub-Sieve Sizer" da Fischer Scientific, que mede a resistência de uma camada de pó ao escoamento de um gás. A área total da superfície das partículas é convertida para o tamanho médio de partícula e através de um ábaco⁽⁸⁵⁾. A superfície específica do pó é calculada por meio de uma equação, em função do tamanho médio de partícula e da densidade da amostra.

III.6.3 Densidade real

A densidade real foi obtida pelo método pycnométrico

co⁽⁸⁶⁾, baseado na determinação do volume de uma massa conhecida do pó imerso em líquido de densidade conhecida. No nosso caso, o líquido utilizado foi o tetracloreto de carbono. O volume do sólido é obtido pela determinação das variações de peso quando se enche o picnômetro sucessivamente com o líquido, com o sólido (parcialmente) e com o sólido e o líquido. O cálculo da densidade é feito por meio de uma fórmula apropriada, em função dos dados acima obtidos.

III.6.4 Densidade aparente

A densidade média ou aparente, chamada comumente "densidade solta", foi obtida de acordo com o método padrão (norma ASTM B212-48)⁽⁸⁷⁾, que consiste em encher, sob condições determinadas, um recipiente de dimensões específicas ($25 \pm 0,05 \text{ cm}^3$) com o pó e pesar essa quantidade, calculando-se em seguida a relação massa/volume. Para essas determinações as amostras foram previamente peneiradas e secadas a 110°C durante uma hora, utilizando-se a fração compreendida entre 60 e 120 "mesh".

A densidade batida foi obtida de acordo com o método clássico, que consiste em colocar uma quantidade conhecida de pó numa proveta graduada, deixando-a cair livremente 20 vezes de uma altura de 15 cm sobre uma base de cortiça, calculando-se a seguir a densidade do pó a partir da massa da amostra e do volume que esta ocupa na proveta. No nosso caso, a determinação dessa densidade foi efetuada transferindo-se a quantidade de pó utilizada na determinação da densidade solta para uma proveta de vidro com 25 ml de capacidade.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1 INTRODUÇÃO

Como já foi visto, o procedimento experimental programado e executado neste trabalho consistiu basicamente de duas séries de experiências: numa delas foi adotada a técnica de se aquecer o produto obtido (óxido reduzido) durante uma hora a 800°C antes do resfriamento, e na outra a de efetuar-se o resfriamento do produto sob atmosfera de nitrogênio. O objetivo comum em ambos os casos foi o de estabilizar o UO_2 produzido, a fim de evitar a sua rápida oxidação quando em contacto com o ar após a sua remoção do reator, de maneira a obter-se um produto não pirofórico.

Dentre as três técnicas mais comumente utilizadas para a estabilização de UO_2 (§II.11), a do aquecimento a 800°C após a redução pareceu, à primeira vista, ser a mais simples. A que utiliza oxigênio diluído em nitrogênio apresentava o problema de se desconhecer a composição da mistura gasosa. Esse problema, contudo, foi resolvido quando se descobriu que a estabilização do óxido poderia ser efetuada utilizando-se um determinado tipo de nitrogênio fornecido comercialmente contendo um pequeno teor de oxigênio.

A técnica, entretanto difere um pouco daquela já utilizada industrialmente, considerando-se que no nosso caso as operações são executadas em regime de batelada, sendo a injeção de nitrogênio iniciada imediatamente após o término da etapa de redução. A que utiliza CO_2 (gelo seco) como agente estabilizante nos pareceu, então, ser pouco prática, em função não só das facilidades disponíveis como também da necessidade de se remover o material do reator para efetuar a sua esta-

bilização, razão pela qual foi, em princípio, abandonada.

Admitindo-se, então, serem as duas primeiras as soluções mais práticas para a estabilização do UO_2 produzido, foi feita uma série de testes preliminares a fim de se determinar as melhores condições de operação, que são as seguintes:

- a) Aquecer o produto obtido (óxido reduzido) durante uma hora a $800^{\circ}C$ após o término da redução e antes de se iniciar o resfriamento; ou
- b) Conservar o óxido reduzido sob fluxo de nitrogênio durante o resfriamento e, em seguida, por mais trinta minutos à temperatura ambiente, mantendo-se uma vazão de 20 litros/hora.

Como não se dispunham de dados mais concretos para a avaliação da viabilidade das duas alternativas propostas, bem como das características dos óxidos processados e do seu comportamento durante a etapa de fluoridretação, foram programadas e executadas as duas séries de experiências já mencionadas. Convém ressaltar, entretanto, que as condições acima foram determinadas em função da massa de UO_2 preparada a partir de 1 kg de DUA.

É importante ainda lembrar que nem todos os óxidos obtidos apresentaram características pirofóricas, sendo esse fenômeno observado apenas em operações onde a temperatura de redução utilizada foi inferior a $700^{\circ}C$. Com o intuito, porém, de uniformizar o procedimento experimental, todos os óxidos preparados foram submetidos ao processo de estabilização.

IV.2 ESTUDO DA CALCINAÇÃO DO DIURANATO DE AMÔNIO

IV.2.1 Temperatura de calcinação

A Tabela IV.1 mostra a influência da temperatura de calcinação sobre as características dos óxidos obtidos e sobre o comportamento das operações. Pelos resultados apresentados observa-se que:

TABELA IV.1

EFEITO DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO DO D.U.A. SOBRE AS CARACTERÍSTICAS DAS OPERAÇÕES E DOS PRODUTOS OBTIDOS

CALCINAÇÃO		CONDENSAÇÃO DE ÁGUA			MASSA DO PRODUTO	RELAÇÃO O/U	DENSIDADE			SUP. ESPE CÍFICA	TAM. MÉDIO PARTÍCULA
TEMP.	TEMPO	VOLUME	TEMPO	TAXA			SOLTA	BATIDA	REAL		
°C	min	ml	min	ml/min	g	-	g/cm ³	g/cm ³	g/cm ³	m ² /g	μ
300	200	122	170	0,7	850	2,99	0,71	0,83	5,58	1,38	0,63
350	180	118	150	0,8	848	2,91	0,70	0,82	5,51	1,37	0,65
400	150	120	120	1,0	846	2,83	0,71	0,83	7,31	1,38	0,64
450	120	121	70	1,7	840	2,69	0,72	0,85	7,76	1,40	0,54
500	120	120	60	2,0	838	2,68	0,73	0,87	7,80	1,48	0,51
550	120	119	60	2,0	838	2,68	0,75	0,88	7,92	1,38	0,54
600	120	120	60	2,0	838	2,66	0,85	1,08	8,06	1,35	0,74
650	120	120	60	2,0	836	2,66	0,91	1,12	8,14	0,97	0,76
700	110	122	60	2,0	835	2,66	1,11	1,38	8,17	0,84	0,87
750	100	120	60	2,0	833	2,66	1,27	1,78	8,30	0,72	1,11

Massa de DUA utilizada: 1000 g

A) A composição dos produtos depende fundamentalmente da temperatura de calcinação e está em perfeito acordo com o que já foi visto no Capítulo II (§II.2.4), uma vez que a 300°C obtém-se praticamente o UO_3 e acima de 450°C o U_3O_8 . Os óxidos de composição intermediária (em relação a UO_3 e U_3O_8) obtidos entre 350 e 400 °C podem ser encarados na prática como sendo uma mistura de óxidos ou, mais exatamente, como uma mistura de fases, admitindo-se, então, que a sua composição química, determinada por método analítico apropriado⁽⁸⁴⁾, seja na realidade a composição média da mistura. Essas suposições fundamentam-se nos resultados obtidos por Brewer⁽⁵⁵⁾ que afirma a existência de uma região difásica entre U_3O_8 e UO_3 abaixo de 580°C, nos diagramas de raios-X de Rundle e colaboradores⁽⁵³⁾ que confirmam a gradual transição de U_3O_8 até UO_3 , e no diagrama de equilíbrio elaborado com base nas pesquisas desenvolvidas no Argonne National Laboratory (Figura II.1) onde se observa a existência de soluções sólidas de U_3O_8 e UO_3 no campo compreendido entre $UO_{2,7}$ e UO_3 ⁽⁵⁹⁾.

B) As densidades dos óxidos aumentam progressivamente com a temperatura de preparação, verificando-se que os valores das densidades aparente e batida do UO_3 e do U_3O_8 enquadram-se dentro dos limites comumente encontrados⁽²⁾. Por outro lado, as determinações da densidade real acusaram valores um pouco menores do que os correspondentes à densidade teórica⁽⁴⁹⁾, o que se justifica considerando-se que essas determinações foram efetuadas pelo método de deslocamento de um líquido (tetracloreto de carbono). Um outro detalhe a ser observado é que as densidades aparente e batida dos óxidos produzidos são, de um modo geral, mais baixas que as do DUA original, enquanto que as densidades reais são, evidentemente, maiores.

C) A superfície específica dos produtos apresenta-se relativamente estável entre 300 e 600°C, com um ponto máximo em 500°C, mas diminui sensivelmente a partir de 650°C, o que confirma a teoria de que o U_3O_8 é bastante sensível à sinterização à temperaturas acima de 600°C⁽³⁶⁾. O tamanho médio de partícula, evidentemente, apresenta um comportamento inverso, e os altos valores obtidos, em relação aos encontrados na literatura⁽²⁾, são devidos às características do DUA utilizado como matéria prima.

D) O tempo de calcinação, aqui definido como o tempo necessário para que o leito reagente atinja a temperatura final de calcinação, é tanto menor quanto maior é essa temperatura, observando-se, entretanto, que o mesmo permanece constante a partir de 450°C.

E) O volume de água condensada, proveniente da reação de decomposição, é praticamente constante em torno de 120 ml, e o tempo de condensação diminui com a temperatura, tornando-se constante a partir de 450°C. Considera-se como tempo de condensação o intervalo de tempo sob o qual ocorre o desprendimento de água, ou seja, a reação de decomposição propriamente dita, a qual se inicia cerca de 30 minutos após o início da operação, quando a temperatura do leito sólido atinge aproximadamente 100°C. A taxa de reação de transformação do DUA em óxido pode, então, a grosso modo, ser expressa em função da taxa de condensação, e o que se observa pelos dados apresentados é que a mesma aumenta com a temperatura tornando-se constante a partir de 500°C.

F) A massa dos produtos obtidos varia com a temperatura, compreendendo duas fases distintas, cujo ponto de transição situa-se em torno de 400-450°C. Na primeira encontram-se o UO_3 e os óxidos intermediários ($UO_{2,91}$ e $UO_{2,83}$), e na segunda o U_3O_8 . Com base na determinação analítica do teor de UO_3 e U_3O_8 do DUA utilizado (Tabela III.1) verifica-se que as massas obtidas correspondem aproximadamente ao esperado, supondo-se que a pequena diferença existente seja devida aos gases eventualmente adsorvidos pelo óxido. O fato de a massa de U_3O_8 diminuir com o aumento da temperatura, aproximando-se ainda mais do valor teórico, reforça essa suposição, pois sabe-se que esses gases são expulsos à medida que a temperatura aumenta.

Em resumo, comparando-se os dados apresentados na Tabela IV.1, torna-se evidente a caracterização de duas fases distintas de preparação de óxidos de urânio por calcinação de diuranato de amônio, dentro das condições presentes. As características dos produtos obtidos e o comportamento das operações são bastante definidos e correspondem com boa aproximação aos dos processos usuais de preparação desses óxidos.

IV.2.2 Tempo de calcinação

O tempo de calcinação aqui estudado refere-se ao tempo durante o qual o material permanece sob aquecimento após atingir a temperatura final de calcinação. No intervalo de tempo de 0 a 240 minutos, não foram observadas alterações significativas nos dados obtidos, com exceção de um pequeno acréscimo (cerca de 4%) no valor das densidades e um pequeno decréscimo de cerca de 4% da superfície específica. Conclui-se, portanto, que não há necessidade de se prolongar a calcinação do produto obtido, a não ser no caso de operações a baixas temperaturas (entre 300 e 400°C), quando se recomenda um aquecimento suplementar de 30 minutos para assegurar a completa decomposição do DUA.

IV.2.3 Velocidade de aquecimento

A variação da velocidade de aquecimento do forno, de 25 a 120°C/10 min (capacidade máxima do forno), também não acusou alterações significativas nos dados obtidos, com exceção da velocidade de reação, conforme mostra a Tabela IV.2. Os dados apresentados foram obtidos efetuando-se a calcinação à temperatura de 600°C.

TABELA IV.2 - Efeito da velocidade de aquecimento do forno sobre a velocidade de reação.

VELOC. DE AQUECIMENTO	TEMPO DE CALCINAÇÃO	CONDENSAÇÃO DE ÁGUA		
		VOLUME	TEMPO	TAXA
°C/10 min	min	ml	min	ml/min
25	160	118	100	1,2
50	120	120	70	1,7
100	120	120	60	2,0
120	100	120	50	2,4

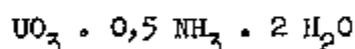
Em vista do que foi acima exposto, chega-se à conclu

são de que, por uma questão de economia de tempo, as operações podem ser efetuadas utilizando-se a capacidade máxima de aquecimento do forno, pelo menos dentro das condições experimentais deste trabalho.

IV.2.4 Determinação da fórmula do DUA

Com base nos resultados obtidos no estudo da etapa de calcinação e nos dados da Tabela III.1, que dá a composição química do diuranato utilizado, foi determinada uma fórmula empírica para esse composto. Nessa determinação levou-se em consideração que o teor médio de água proveniente da decomposição foi da ordem de 120 g por kg de DUA (12%). Computando-se, entretanto, o teor de umidade do material, que é da ordem de 1%, a quantidade de água da reação é, na realidade, de 110 g/kg DUA (11%).

Baseado nesse resultado e nos teores de UO_3 e de NH_3 apresentados na Tabela III.1, pode-se, então, estipular uma fórmula percentual para o DUA: 84,8% UO_3 , 3% NH_3 , 11% H_2O . Efetuando-se os cálculos necessários, chega-se, com boa aproximação, à seguinte fórmula empírica para o diuranato de amônio utilizado:



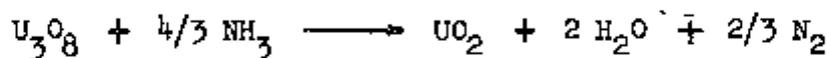
IV.3 ESTEQUIMETRIA DAS REAÇÕES DE REDUÇÃO

Para se efetuar a redução dos óxidos obtidos na etapa de calcinação é preciso, evidentemente, conhecer-se o consumo do agente redutor utilizado, com base na composição e na massa do material a ser reduzido. Considerando-se que ambas as etapas, calcinação e redução, são executadas em sequência, o balanço estequiométrico foi feito em função dos dados obtidos e apresentados na Tabela IV.1. Apenas para efeito de cálculo admitiu-se que os óxidos obtidos por calcinação do DUA entre 300 e 400°C apresentam a composição do UO_3 e a partir de 450°C a do U_3O_8 . Considerou-se ainda, de acordo com os dados da Tabela III.1, que partindo-se de 1 kg de DUA obtém-se 848 g de UO_3 ou 833 g de U_3O_8 . A Tabela IV.3 sintetiza o balanço material das reações de obtenção de UO_2 em ambos os casos.

TABELA IV.3 - Balanço material das reações de redução de UO_3 e de U_3O_8 com NH_3 .



Reagentes:	UO_3	848 g
	NH_3	33 g (44 litros)
Produtos:	UO_2	800 g
	H_2O	53 g
	N_2	28 g (22 litros)



Reagentes:	U_3O_8	833 g
	NH_3	23 g (30 litros)
Produtos:	UO_2	800 g
	H_2O	36 g
	N_2	18 g (15 litros)

Base de cálculo: 1000 g de DUA

Tendo em vista os resultados acima e considerando-se que foi estipulado inicialmente um excesso de NH_3 de 100% sobre o estequiométrico requerido, verifica-se que o consumo de amônia deve ser de 66 gramas (ou 88 litros) no caso de redução de UO_3 , e de 46 gramas (ou 60 litros) no caso de redução de U_3O_8 .

IV.4 ESTUDO DA ETAPA DE REDUÇÃO

Conforme já foi mencionado anteriormente, foram executadas duas séries de experiências de redução: na primeira a estabilização dos óxidos obtidos foi efetuada por meio de aquecimento a 800°C após o término das reações, e na segunda a passivação foi efetuada por meio de ni

trogênio. Os resultados obtidos nessas duas séries de experiências se se rão apresentados e discutidos separadamente, com o intuito de propor cionar uma melhor compreensão da sua interpretação e visualização da viabilidade dos dois processos.

1a. SÉRIE: OPERAÇÕES DE REDUÇÃO COM AQUECIMENTO FINAL

IV.5 EFEITO DA TEMPERATURA DE REDUÇÃO

A Tabela IV.4 mostra os resultados obtidos nas experiências efe tuadas de acordo com a programação estabelecida no Capítulo III (Tabe- la III.2). Os dados apresentados dão uma idéia geral do comportamento experimental da etapa de redução, em função das características dos óxi dos obtidos, e por meio deles pode-se observar que:

A) A relação O/U diminui com o aumento da temperatura de redução, caracterizando duas faixas distintas de composição: entre 300 e 450°C obtém-se óxidos de composição intermediária entre U_3O_8 e UO_2 , e entre 600 e 750°C obtém-se praticamente UO_2 . Os óxidos de composição $UO_{2,63}$ e $UO_{2,50}$ devem constituir provavelmente uma mistura de óxidos (ou de fases), embora possam ser, também, encarados como óxidos do tipo U_3O_{8-x} , com base nos estudos de alguns autores que afirmam a existência da extensão homogênea da fase U_3O_8 até $UO_{2,6}$ ou $UO_{2,5}$ (57-60). Os óxidos com relação O/U entre 2,02 e 2,10 constituem, evidentemente, diferentes composições da fase UO_2 que, segundo alguns autores, é homogênea até $UO_{2,35}$. Em vista do que foi exposto acima con clue-se que a obtenção de UO_2 , dentro das condições presentes, indepen dentemente da temperatura de calcinação utilizada, somente será possí- vel efetuando-se as operações de redução a temperaturas superiores a 450°C.

B) As densidades solta e batida aumentam com a tempe- ratura de redução, para cada temperatura de calcinação fixada, mas ten dem a diminuir com a elevação dessa última. De um modo geral, essas den sidades são mais elevadas que as correspondentes às dos óxidos obtidos na etapa de calcinação. A densidade real corresponde com razoável apro

TABELA IV.4 - EFEITO DA TEMPERATURA DE REDUÇÃO SOBRE AS CARACTERÍSTICAS DAS OPERAÇÕES E DOS PRODUTOS OBTIDOS

TEMP. DE CALCINA ÇÃO	REDUÇÃO		CONDENSAÇÃO DE ÁGUA			RENDIMENTO DA REAÇÃO DE REDUÇÃO	RELAÇÃO O/U	DENSIDADE			SUP. ESPE CÍFICA
	TEMP.	TEMPO	VOLUME	TEMPO	TAXA			SOLTA	BATIDA	REAL	
°C	°C	min	ml	min	ml/min	%	-	g/cm ³	g/cm ³	g/cm ³	m ² /g
300	300	130	16	70	0,23	36,4	2,63	1,26	1,47	8,32	0,48
	450	130	30	120	0,25	49,5	2,50	1,35	1,66	8,55	0,52
	600	130	40	120	0,33	89,9	2,10	1,36	1,66	10,07	0,40
	750	130	50	100	0,50	98,0	2,03	1,68	1,91	10,80	0,29
450	300	90	0	-	-	8,7	2,63	1,05	1,24	8,41	0,62
	450	90	24	80	0,30	27,5	2,50	1,27	1,43	8,83	0,66
	600	90	35	70	0,50	92,8	2,05	1,32	1,49	10,88	0,49
	750	90	36	70	0,51	97,1	2,02	1,68	1,95	10,89	0,40
600	300	90	0	-	-	4,5	2,63	0,98	1,23	7,72	0,74
	450	90	12	80	0,15	26,8	2,50	1,11	1,35	8,84	0,82
	600	90	35	70	0,50	95,5	2,03	1,24	1,43	10,90	0,65
	750	90	36	70	0,51	97,0	2,02	1,52	1,74	10,95	0,54
750	300	90	0	-	-	4,5	2,63	0,98	1,27	8,27	0,72
	450	90	12	80	0,15	27,3	2,48	0,98	1,32	8,95	0,76
	600	90	36	70	0,51	97,0	2,02	0,98	1,28	10,93	0,64
	750	90	36	60	0,60	97,0	2,02	1,24	1,42	10,95	0,52

ximação aos valores teóricos de cada composto preparado⁽⁴⁹⁾, se bem que um pouco menores, por razões já explicadas.

C) A superfície específica diminui com o aumento da temperatura de redução, para cada temperatura de calcinação fixada, mas tende a aumentar com a elevação desta última. Sob esse aspecto, ela apresenta um comportamento quase que idêntico ao que foi observado no estudo da etapa de calcinação.

D) O rendimento das reações aumenta com a temperatura de redução, tornando-se realmente significativo a partir de 600°C. O cálculo do rendimento foi efetuado adotando-se como referência a obtenção do composto $UO_{2,00}$ (100% de rendimento). Verifica-se também que a velocidade de reação, expressa em função da taxa de condensação, aumenta com a temperatura de redução mas diminui, nas operações onde a temperatura de redução é inferior à de calcinação, à medida que a diferença entre essas temperaturas aumenta.

IV.5.1 Delimitação da faixa de operação

O estudo das condições de fluoridretação dos óxidos obtidos neste trabalho, desenvolvido paralelamente⁽¹⁾, revelou que a preparação de pós de UF_4 considerado como de boa qualidade somente será possível se esses óxidos possuírem as seguintes características:

- Relação O/U máxima: 2,05
- Superfície específica máxima: 0,50 m²/g
- Superfície específica mínima: 0,44 m²/g

As demais propriedades dos compostos a serem fluoridretados não exerceram influência significativa sobre a determinação das condições experimentais de operação.

Conclui-se, portanto, em vista da boa reprodutibilidade dos resultados de um grande número de experiências, que é perfeitamente viável a utilização da determinação da superfície específica como um critério de reatividade dos pós de UO_2 obtidos, dentro dos limites de

composição fixados (relação O/U máxima = 2,05). Dessa maneira pode -se facilmente, e de maneira bastante prática, caracterizar cada óxido preparado, sob o aspecto do rendimento da sua conversão a UF_4 .

A delimitação da faixa de temperatura a ser utilizada requer, portanto, uma análise individual dessas duas variáveis em jogo no processo, o que será feito através do exame das figuras apresentadas a seguir, com base nos requisitos exigidos apresentados acima.

As Figuras IV.1 e IV.2 mostram a variação da relação - O/U em função das temperaturas de redução (Tr) e de calcinação (Tc), respectivamente. Pelo exame da primeira observa-se que:

$$- \text{ para } Tc = 300^{\circ}C \longrightarrow Tr \geq 700^{\circ}C \quad (1)$$

$$- \text{ para } Tc = 450^{\circ}C \longrightarrow Tr \geq 600^{\circ}C \quad (2)$$

$$- \text{ para } Tc = 600^{\circ}C \longrightarrow Tr \geq 575^{\circ}C \quad (3)$$

$$- \text{ para } Tc = 750^{\circ}C \longrightarrow Tr \geq 540^{\circ}C \quad (4)$$

ou seja, à medida que se aumenta a temperatura de calcinação do DUA diminui a temperatura de redução do óxido, para o mesmo valor 2,05 fixado para a relação O/U.

Do exame da Figura IV.2 conclue-se que:

$$- Tr \geq 450^{\circ}C \quad (5)$$

isto é, a temperatura de redução de óxidos obtidos por calcinação do DUA entre 300 e 750°C não pode ser inferior a 450°C.

As Figuras IV.3 e IV.4 mostram a variação da superfície específica com as temperaturas de redução e de calcinação, respectivamente. Pela primeira verifica-se que:

$$- \text{ para } Tc = 300^{\circ}C \longrightarrow 500^{\circ}C \leq Tr \leq 570^{\circ}C \quad (6)$$

$$- \text{ para } Tc = 450^{\circ}C \longrightarrow 600^{\circ}C \leq Tr \leq 675^{\circ}C \quad (7)$$

$$- \text{ para } Tc = 600^{\circ}C \longrightarrow Tr > 750^{\circ}C \quad (8)$$

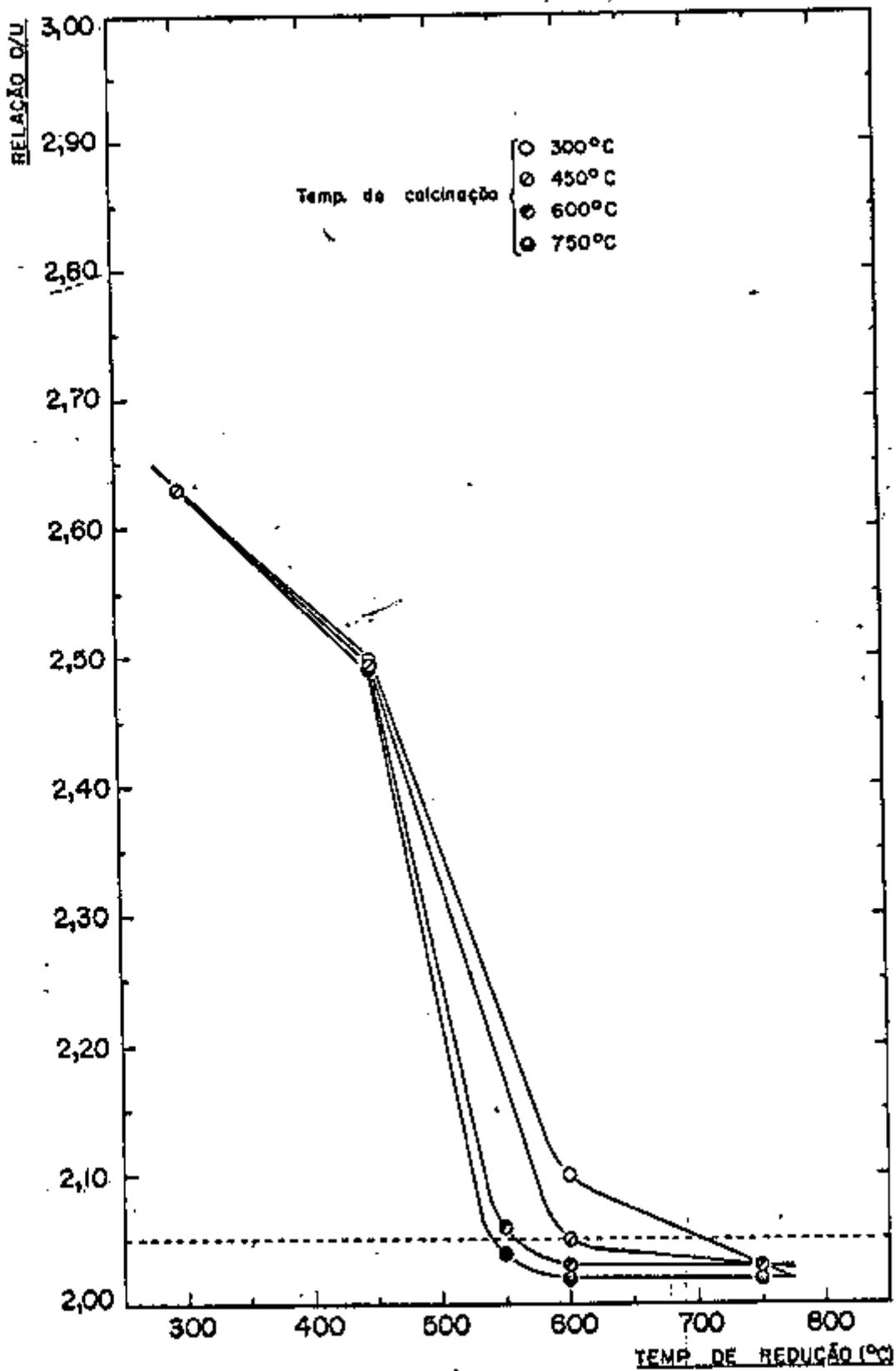


FIG. IV.1 - Efeito da temperatura de redução sobre a relação O/U

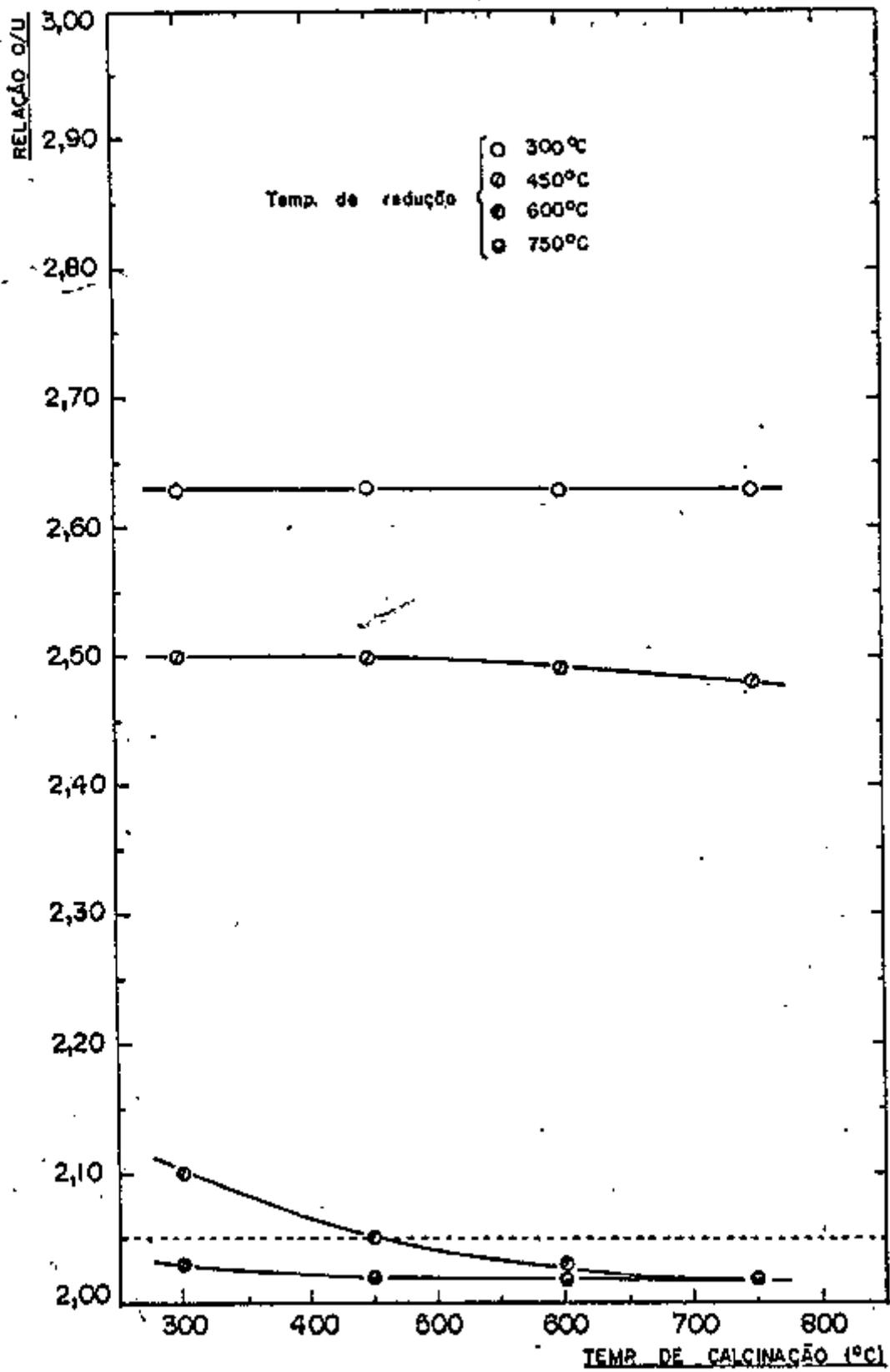


FIG. IV.2 - Efeito da temperatura de calcinação sobre a relação O/U

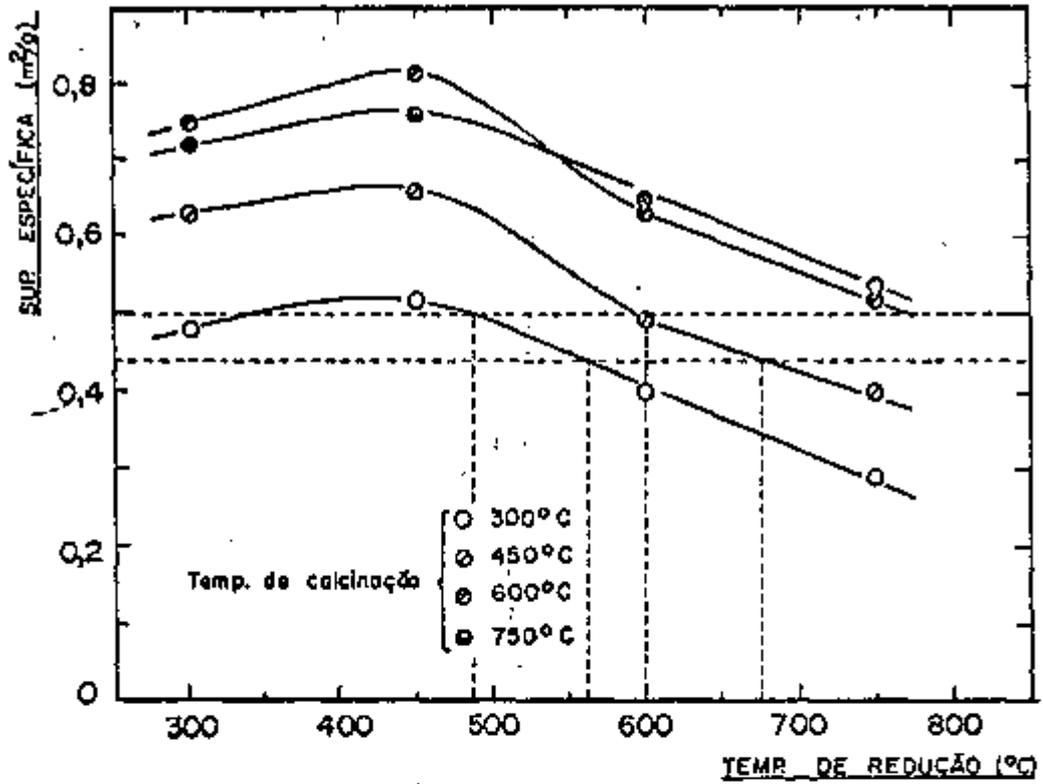


FIG. IV.3 - Efeito da temperatura de redução na sup. específica

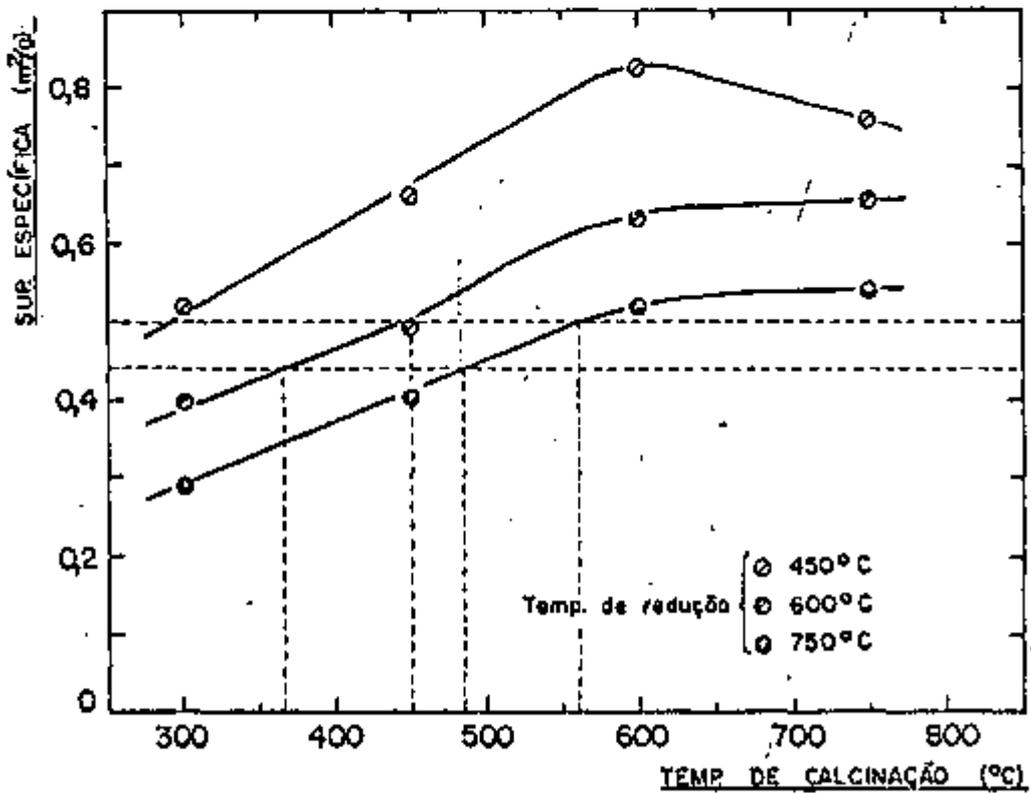


FIG. IV.4 - Efeito da temperatura de calcinação na sup. específica

$$- \text{ Para } T_c = 750^{\circ}\text{C} \longrightarrow Tr > 800^{\circ}\text{C} \quad (9)$$

Pela Figura IV.4:

$$- \text{ para } Tr = 450^{\circ}\text{C} \longleftarrow T_c < 300^{\circ}\text{C} \quad (10)$$

$$- \text{ para } Tr = 600^{\circ}\text{C} \longrightarrow 375^{\circ}\text{C} \leq T_c \leq 450^{\circ}\text{C} \quad (11)$$

$$- \text{ para } Tr = 750^{\circ}\text{C} \longrightarrow 475^{\circ}\text{C} \leq T_c \leq 550^{\circ}\text{C} \quad (12)$$

Uma análise comparativa dos dados acima permite observar que:

a) As hipóteses (1) e (6) não se satisfazem mutuamente, razão pela qual são ambas eliminadas;

b) A hipótese (7) limita o campo da hipótese (2), mas é perfeitamente viável;

c) As hipóteses (8) e (9) são inviáveis em vista dos limites de temperatura pré-fixados, o que elimina também (3) e (4);

d) A hipótese (10) também é inviável pelo mesmo motivo anterior;

e) As hipóteses (11) e (12) satisfazem às condições já aceitas e enquadram-se dentro dos limites permissíveis;

Em vista disso, conclue-se que as faixas de temperaturas a serem estudadas conjuntamente são:

$$450^{\circ}\text{C} \leq T_c < 600^{\circ}\text{C}$$

$$600^{\circ}\text{C} \leq Tr < 750^{\circ}\text{C}$$

IV.5.2 Ajuste das temperaturas de calcinação e de redução

As faixas de temperaturas delimitadas no estudo anterior foram estudadas a intervalos de 50°C . Os dados representados nas Figuras IV.5 e IV.6 sugerem que, quanto ao aspecto da relação O/U todo o campo anteriormente delimitado é viável. O exame conjunto das Figuras IV.7 e IV.8, contudo, revela que, quanto ao aspecto da superfície específica, a faixa de operação se restringe a:

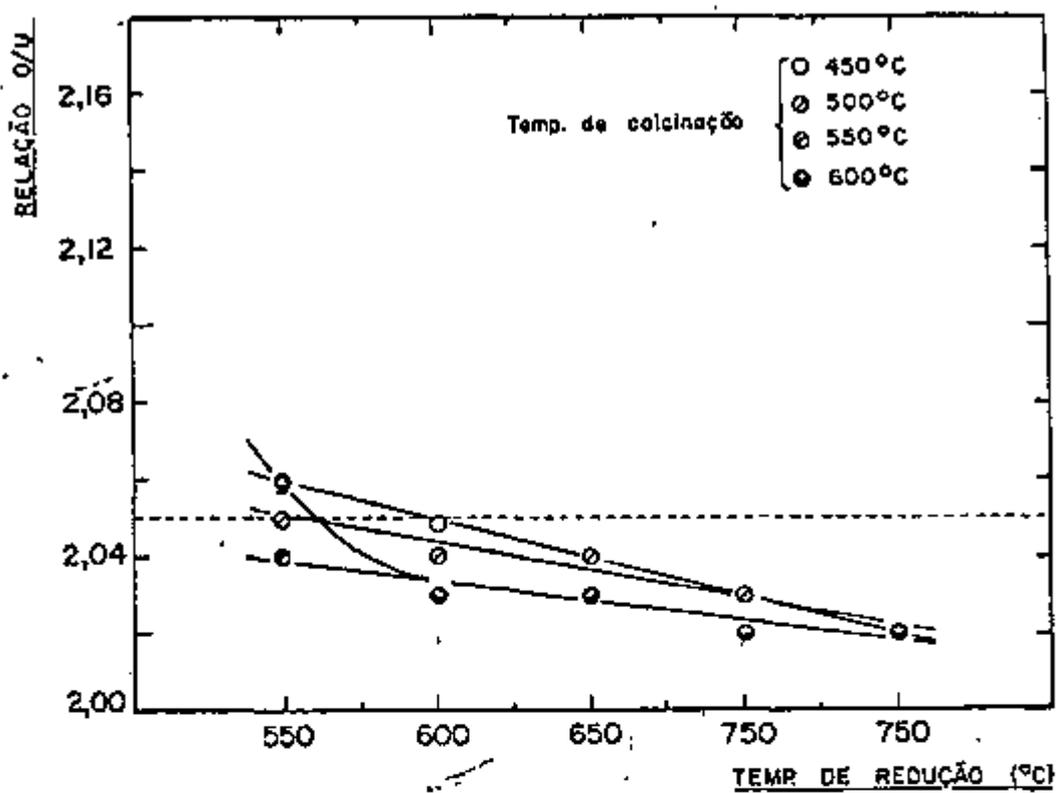


FIG. IV.5 - Efeito da temperatura de redução na relação O/U

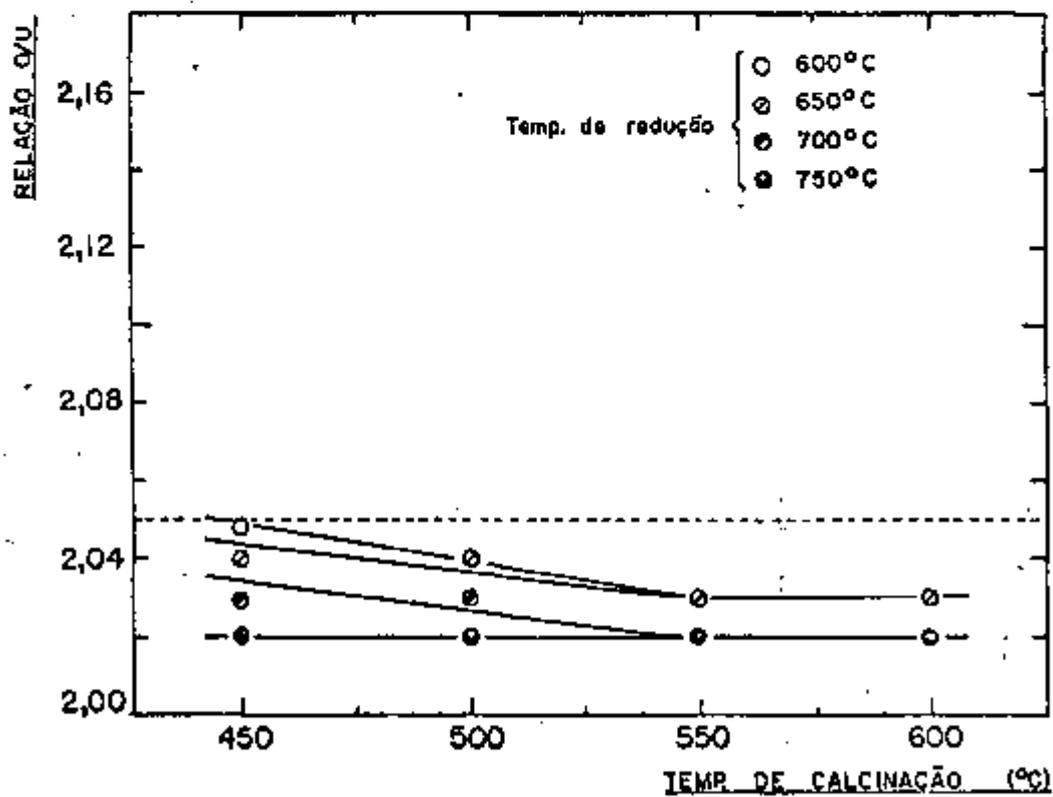


FIG. IV.6 - Efeito da temperatura de calcinação na relação O/U

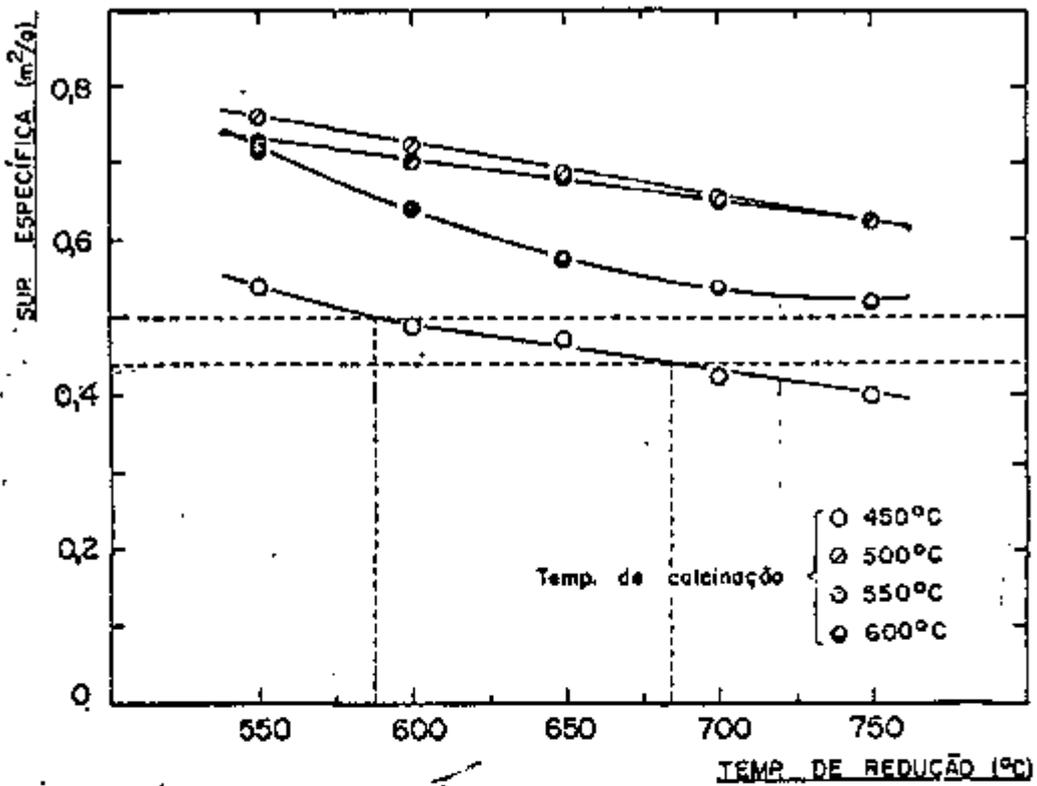


FIG. IV.7 - Efeito da temperatura de redução na sup. específica

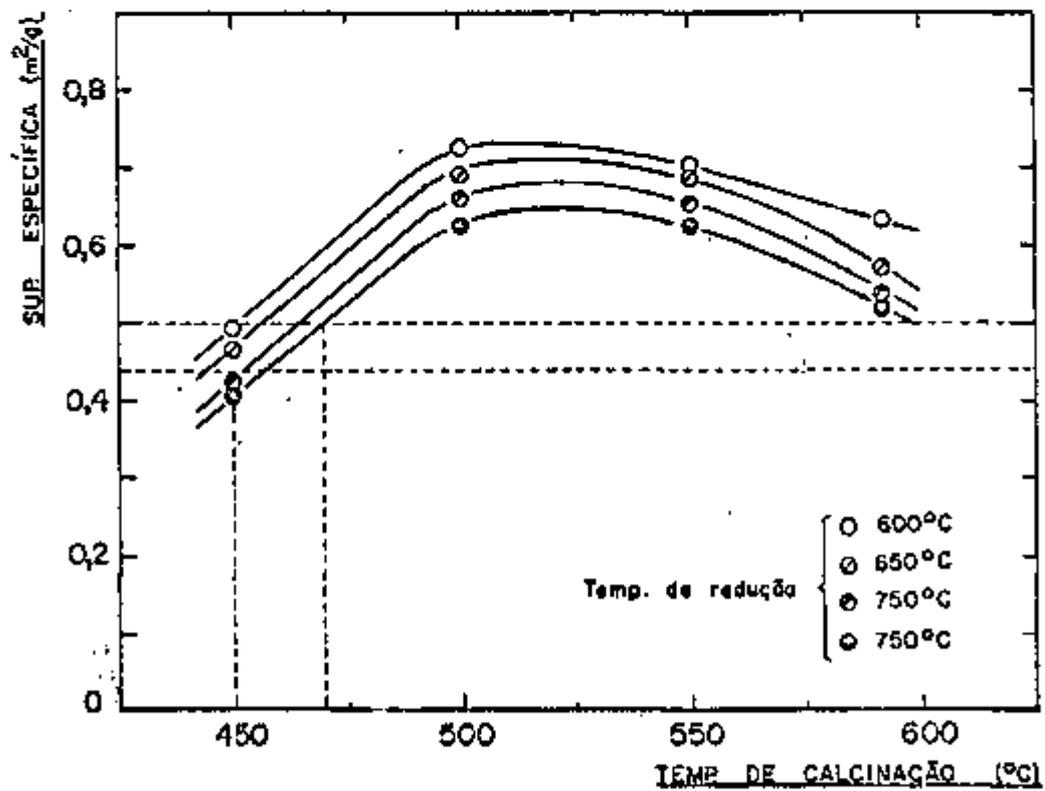


FIG. IV.8 - Efeito da temperatura de calcinação na sup. específica

$$- \text{ para } T_c = 440^\circ\text{C} \longrightarrow 550^\circ\text{C} \leq T_r \leq 600^\circ\text{C} \quad (13)$$

$$- \text{ para } T_c = 450^\circ\text{C} \longrightarrow 600^\circ\text{C} \leq T_r \leq 675^\circ\text{C} \quad (14)$$

$$- \text{ para } T_c = 460^\circ\text{C} \longrightarrow 675^\circ\text{C} \leq T_r \leq 740^\circ\text{C} \quad (15)$$

$$- \text{ para } T_c = 470^\circ\text{C} \longrightarrow T_r = 750^\circ\text{C} \quad (16)$$

Os resultados (13), (15) e (16) foram obtidos por extrapolação, e os testes de fluoridretação executados posteriormente⁽¹⁾, mostraram que o maior índice de conversão a UF_4 (99,15%) foi conseguido a partir do UO_2 preparado sob as seguintes condições:

- Temperatura de calcinação: 450°C
- Temperatura de redução ...: 600°C

IV.6 EFEITO DO EXCESSO E DA VAZÃO DE NH_3 NA REDUÇÃO

As Figuras IV.9 e IV.10 mostram os resultados obtidos no estudo da influência do excesso de agente redutor respectivamente sobre a relação O/U e a superfície específica dos óxidos preparados sob as condições acima estipuladas. O excesso de NH_3 foi calculado sobre o consumo estequiométrico requerido, com base na reação de redução de U_3O_8 (Tabela IV.3).

Por meio das Figuras verifica-se que, para satisfazer aos requisitos exigidos, quanto ao aspecto das características do UO_2 a ser fluoridretado, é necessário um excesso mínimo de 80% de gás redutor para se processar a reação, ou seja, 54 litros (ou 41,5 gramas) de NH_3 .

As Figuras IV.11 e IV.12, por sua vez, representam o comportamento da relação O/U e da superfície específica dos compostos obtidos com a variação da vazão de amônia, observando-se claramente que a faixa viável de utilização estende-se até 40 litros/hora. Acima desse valor há uma queda de rendimento da reação, verificado em função do aumento da relação O/U indicando a necessidade de um maior excesso de NH_3 para compensar o menor tempo de contacto entre o gás e o sólido.

As Tabelas IV.5 e IV.6 mostram o comportamento experimental das

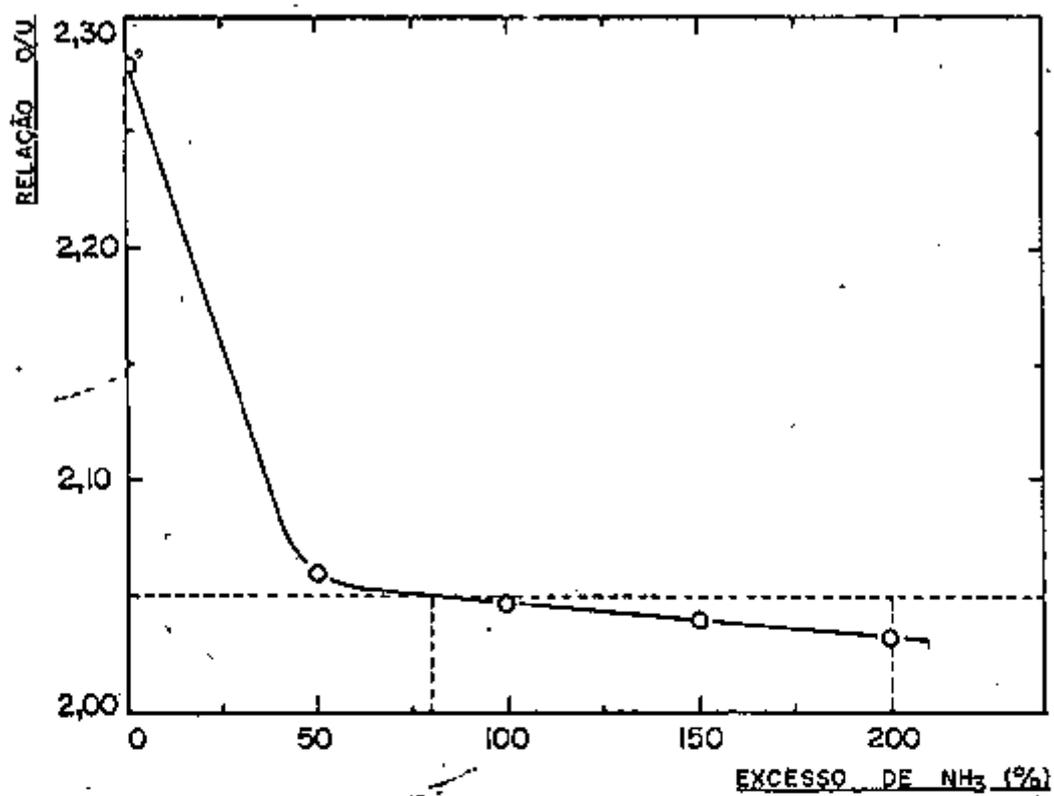


FIG. IV.9 - Efeito do excesso de NH₃ na relação O/U

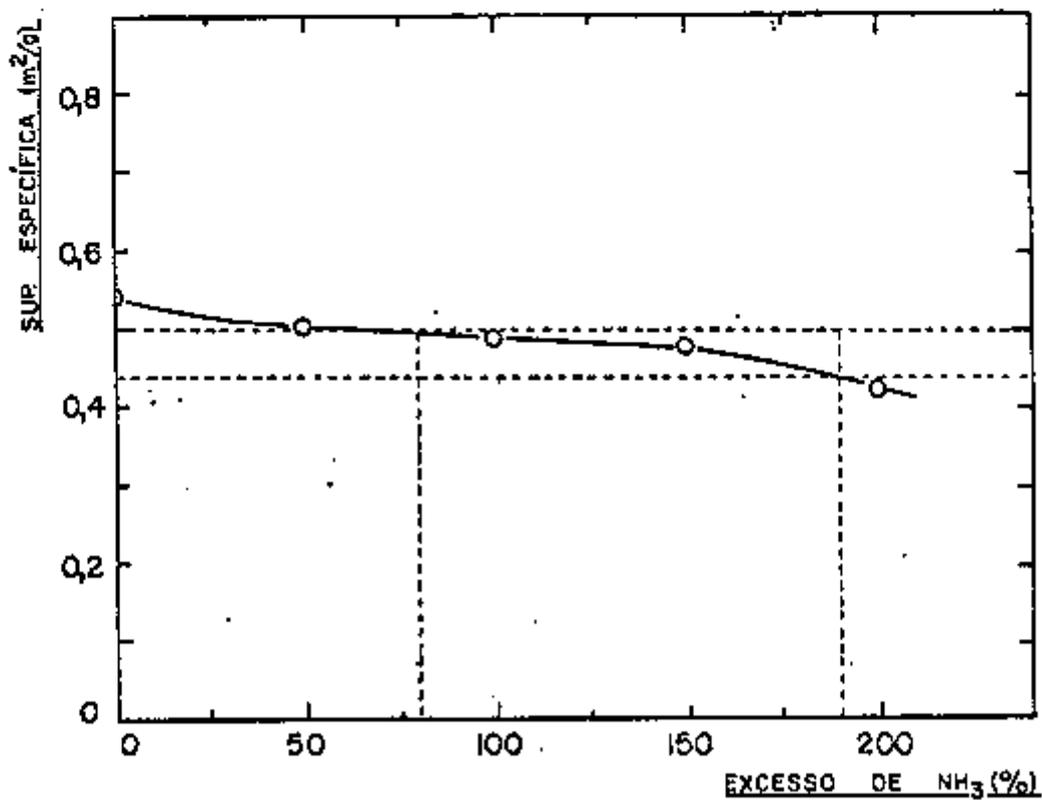


FIG. IV.10 - Efeito do excesso de NH₃ na sup. específica

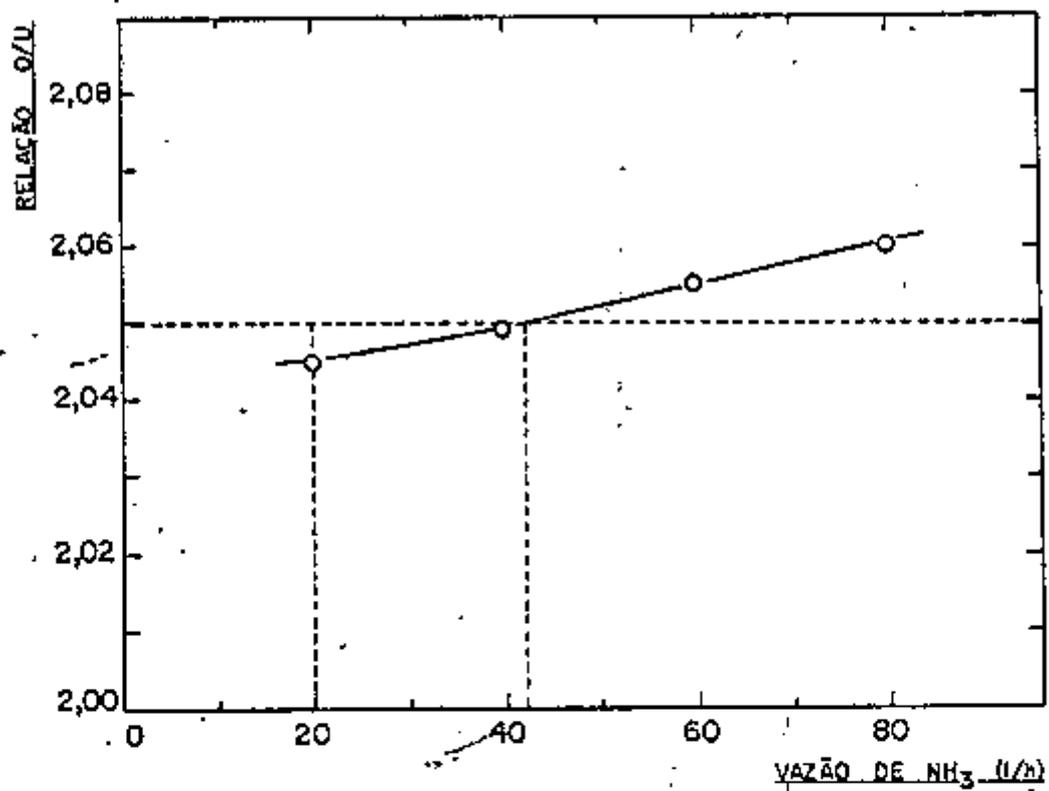


FIG. IV.11 - Efeito da vazão de NH₃ na relação O/U

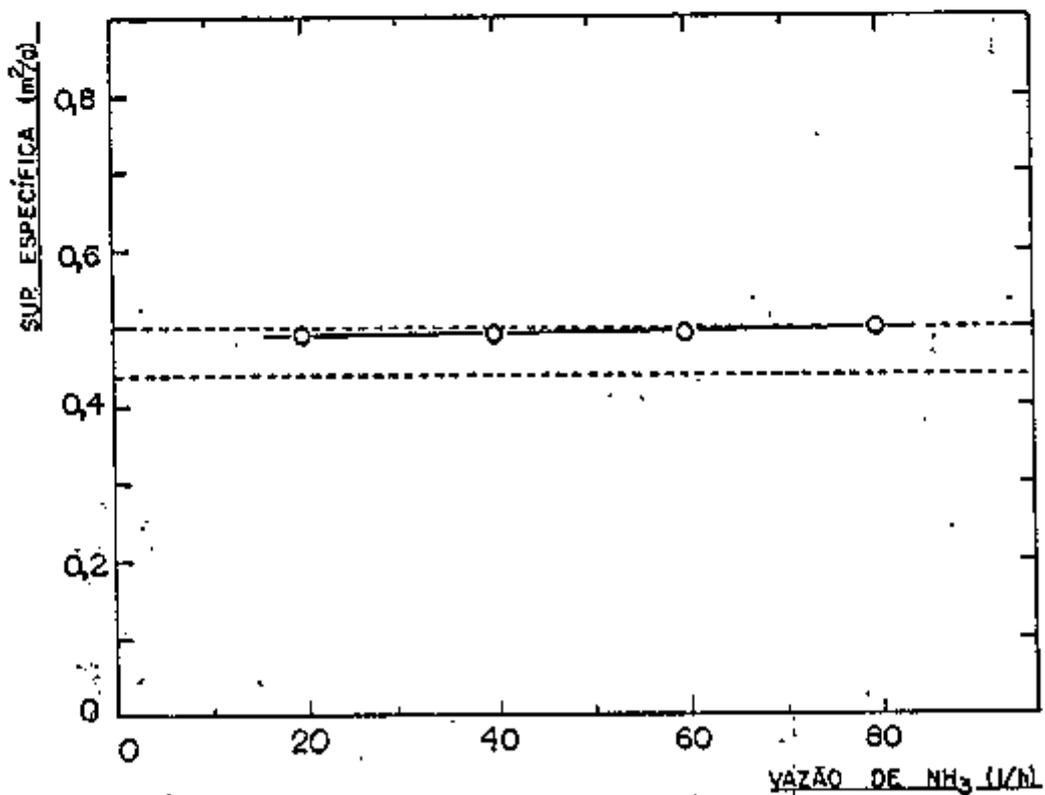


FIG. IV.12 - Efeito da vazão de NH₃ na sup. específica

reações de redução, em função da variação do excesso e da vazão de NH_3 , respectivamente. As operações foram executadas sob as condições já de terminadas: calcinação a 450°C e redução a 600°C , a partir de 1 kg de diuranato de amônio.

TABELA IV.5 - Efeito do excesso de NH_3 sobre as caracte-
rísticas das reações de redução.
($T_c = 450^\circ\text{C}$, $T_r = 600^\circ\text{C}$, vazão $\text{NH}_3 = 40 \text{ l/h}$)

CONSUMO DE NH_3		TEMPO DE OPERAÇÃO	CONDENSAÇÃO DE ÁGUA			RENDIMENTO DA REAÇÃO DE REDUÇÃO
EXCESSO	VOLUME		VOLUME	TEMPO	TAXA	
%	litros	min	ml	min	ml/min	%
0	30	45	26	45	0,58	59,4
50	45	68	34	68	0,50	91,3
100	60	90	35	70	0,50	92,8
150	75	112	35	70	0,50	94,2
200	90	135	35	70	0,50	95,7

Base de cálculo: 1 kg de DUA \longrightarrow 838 g U_3O_8

TABELA IV.6 - Efeito da vazão de NH_3 sobre as caracte-
rísticas das reações de redução.
($T_c = 450^\circ\text{C}$, $T_r = 600^\circ\text{C}$, excesso $\text{NH}_3 = 100\%$)

VAZÃO DE NH_3	TEMPO DE OPERAÇÃO	CONDENSAÇÃO DE ÁGUA			RENDIMENTO- DA REAÇÃO DE REDUÇÃO
		VOLUME	TEMPO	TAXA	
l/h	min	ml	min	ml/min	%
20	180	34	160	0,21	94,2
40	90	35	70	0,50	92,8
60	68	35	60	0,58	92,0
80	45	35	45	0,76	91,3

Base de cálculo: 1 kg de DUA \longrightarrow 838 g U_3O_8

O exame conjunto dos dados apresentados nessas tabelas permite verificar que a velocidade da reação não é apreciavelmente afetada pela variação do excesso de NH_3 , mas aumenta sensivelmente com a vazão. Lembrando que as reações de redução são altamente exotérmicas, um outro aspecto a ser considerado é que, apesar da variação da taxa de reação, não foram constatadas alterações significativas na temperatura média do leito reagente.

O fato de a superfície específica permanecer estável com o aumento da vazão (Figura IV.12) indica que não houve realmente aumento de temperatura maior que o comumente observado nas demais experiências (cerca de 10°C). A explicação mais provável é que o gás redutor, injetado a velocidades relativamente altas, entra no reator a temperaturas mais baixas, devido ao menor tempo de residência no tubo pré-aquecedor. Como o tempo de contacto também é menor, o gás atua como um elemento refrigerante, removendo o calor liberado pela reação, o que foi constatado pela elevação da temperatura dos gases de saída.

IV.7 MELHORES CONDIÇÕES DE PREPARAÇÃO DE UO_2

Em vista dos resultados obtidos nesta série de experiências, verifica-se que as melhores condições de preparação de UO_2 apropriado a sua transformação em UF_4 , de acordo com a programação executada, são:

- Temperatura de calcinação: 450°C
- Temperatura de redução ..: 600°C
- Consumo de NH_3: 80% em excesso
- Vazão de NH_3 : 40 litros/hora
- Estabilização do óxido ..: 60 min a 800°C

(Massa de DUA utilizada: 1000 g)

2a. SÉRIE: OPERAÇÕES DE REDUÇÃO SEM AQUECIMENTO FINAL

IV.8 EFEITO DA TEMPERATURA DE REDUÇÃO

As operações dessa série foram executadas de acordo com a mesma programação experimental utilizada na primeira. Os resultados obtidos e a sua discussão foram, também, apresentados da mesma forma e com o mesmo objetivo: determinação das condições ótimas de operação.

Na Tabela IV.7 estão representados os dados referentes às características dos óxidos obtidos em função da temperatura de redução, por meio dos quais verifica-se que as propriedades apresentam variações praticamente idênticas às observadas na primeira série de experiências, diferindo, contudo, nos seus respectivos valores absolutos.

Sob esse aspecto vê-se que a relação O/U, por exemplo, apresenta valores um pouco menores, principalmente nas reduções a temperaturas mais altas. O fato de as diferenças serem bastante pequenas já era de certa forma esperado, uma vez que o aquecimento final do produto não deveria alterar a sua composição, que é função principalmente da temperatura de preparação. A determinação das densidades acusou, também, valores menores que os da série anterior, mas com a mesma tendência de variação.

A principal diferença observada, porém, foi com relação à superfície específica, que apresentou valores bastante mais elevados que os da Tabela IV.4, principalmente nas reduções a temperaturas mais baixas. A temperaturas mais elevadas, contudo, e com o aumento da temperatura de calcinação, a diferença diminuiu gradativamente até os valores praticamente se igualarem, o que indica nitidamente a influência do aquecimento final do óxido sobre a variável em questão.

O comportamento experimental das operações de redução também não apresentou alterações apreciáveis com a variação da temperatura, em relação aos dados obtidos na primeira série de operações, a não ser, evidentemente, um pequeno acréscimo de rendimento das reações onde a relação O/U dos produtos foi menor.

TABELA IV.7 - Efeito da temperatura de redução sobre as características dos óxidos obtidos

TEMP. DE CALCINAÇÃO	TEMP. DE REDUÇÃO	RELAÇÃO O/U	DENSIDADE			SUP.ESPE CÍFICA
			SOLTA	BATIDA	REAL	
°C	°C	-	g/cm ³	g/cm ³	g/cm ³	m ² /g
300	300	2,66	1,18	1,31	7,72	1,20
	450	2,45	1,21	1,43	8,56	1,05
	600	2,03	1,24	1,50	10,84	0,73
	750	2,01	1,46	1,60	10,88	0,40
450	300	2,64	1,14	1,34	8,23	1,38
	450	2,44	1,23	1,45	9,08	1,07
	600	2,02	1,25	1,42	10,85	0,66
	750	2,01	1,47	1,62	10,86	0,49
600	300	2,64	0,92	1,19	8,35	1,38
	450	2,44	0,96	1,27	8,73	1,25
	600	2,02	1,19	1,34	10,88	0,66
	750	2,01	1,58	1,73	10,90	0,59
750	300	2,62	0,90	1,13	8,36	1,38
	450	2,43	1,14	1,23	8,77	1,07
	600	2,02	1,11	1,29	10,91	0,66
	750	2,01	1,23	1,39	10,93	0,52

IV.8.1 Delimitação da faixa de operação

A delimitação da faixa de temperatura a ser utilizada obedeceu ao mesmo critério analítico já adotado das variáveis de influência no processo (relação O/U e superfície específica), através das figuras apresentadas a seguir e baseado nos requisitos exigidos anteriormente apresentados (§IV.5.1).

As Figuras IV.13 e IV.14 mostram a variação da relação O/U com a variação das temperaturas de redução (Tr) e de calcinação (Tc) respectivamente, observando-se, pela primeira, que:

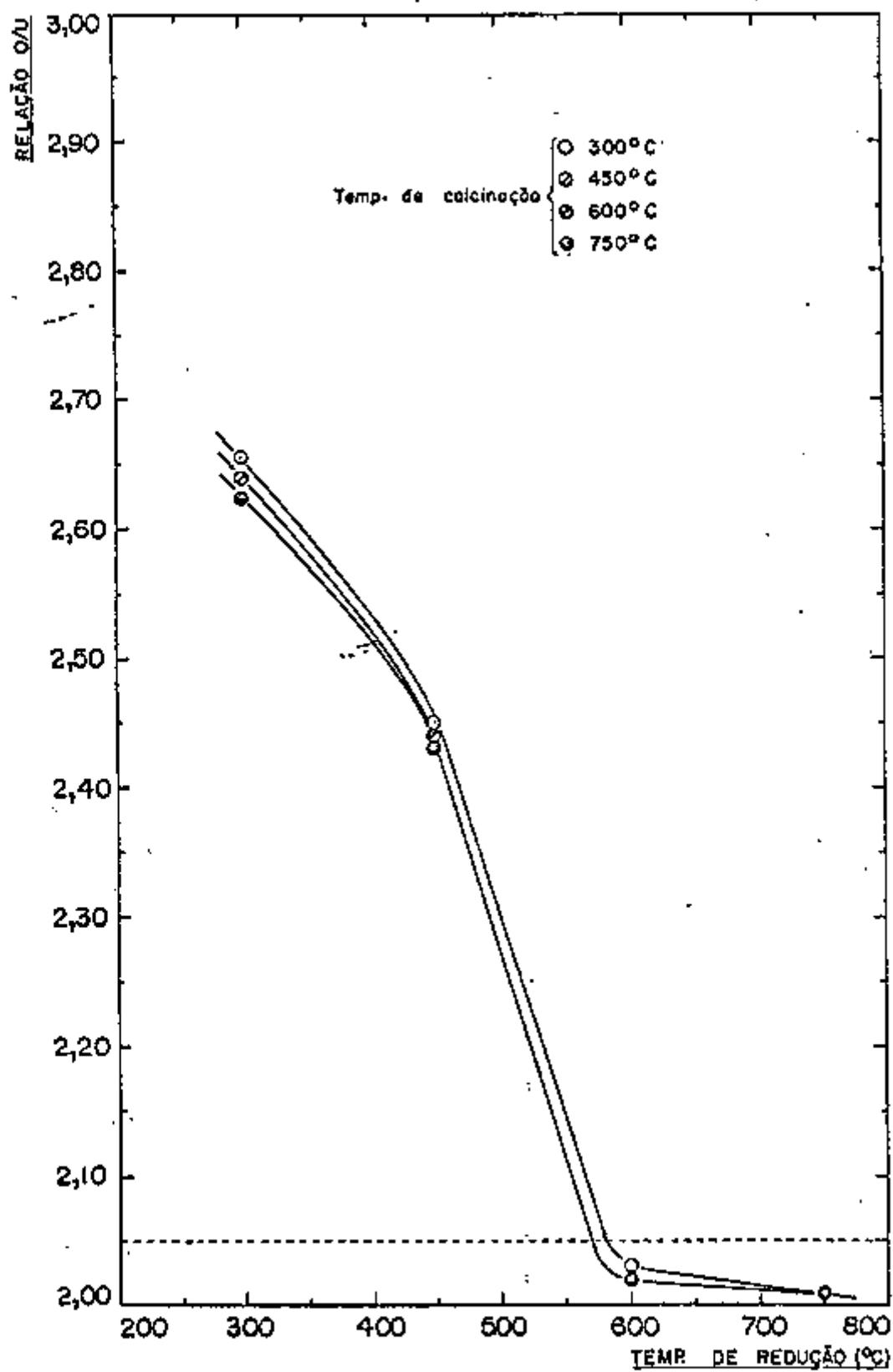


FIGURA IV.13 - Efeito da temperatura de redução na relação O/U

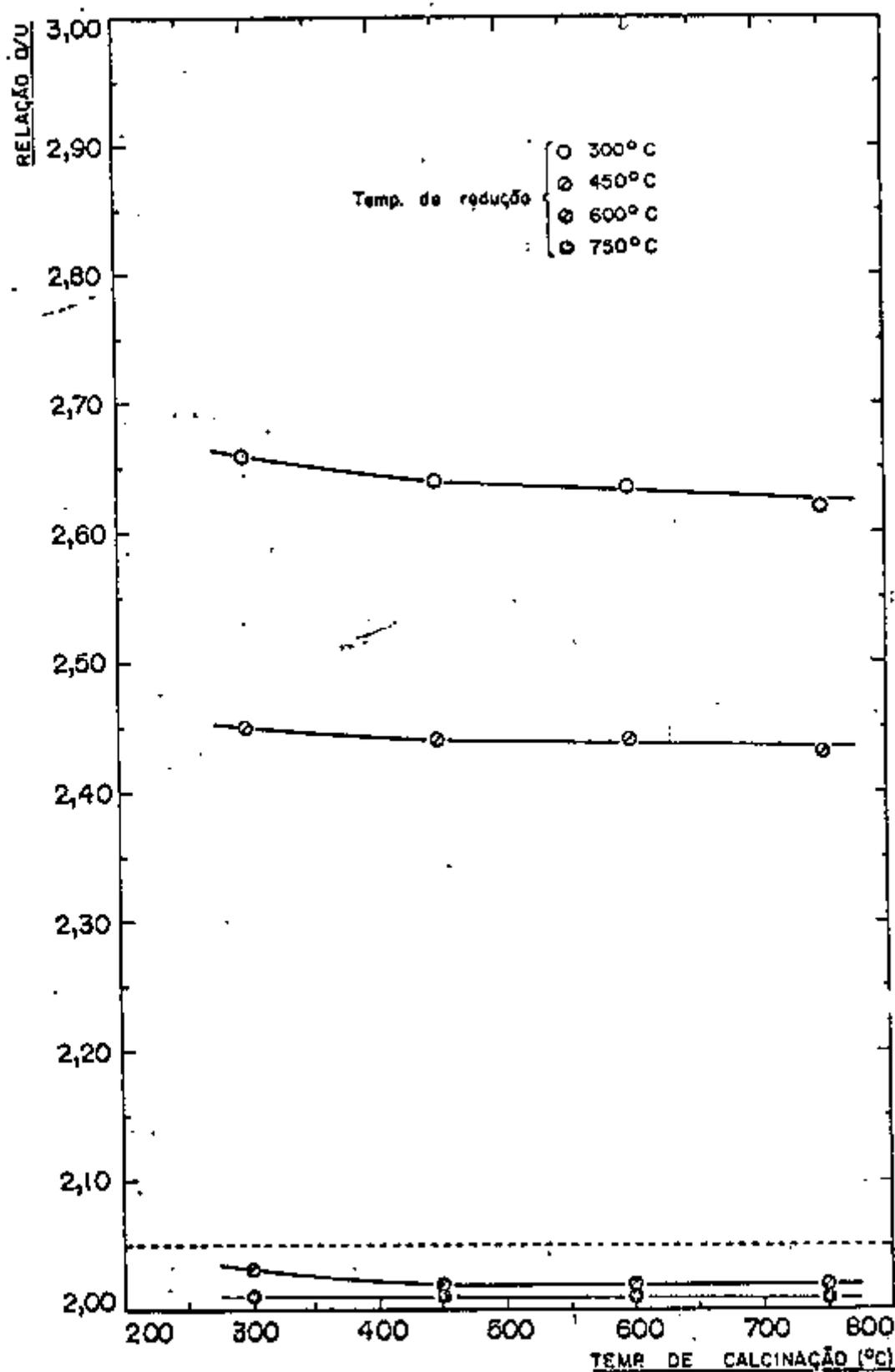


FIGURA IV.14 - Efeito da temperatura de calcinação na relação O/U

$$\text{- para } T_c = 300^\circ\text{C} \longrightarrow Tr \geq 580^\circ\text{C} \quad (1)$$

$$\text{- para } T_c = 450^\circ\text{C} \longrightarrow Tr \geq 570^\circ\text{C} \quad (2)$$

$$\text{- para } T_c = 600^\circ\text{C} \longrightarrow Tr \geq 570^\circ\text{C} \quad (3)$$

$$\text{- para } T_c = 750^\circ\text{C} \longrightarrow Tr \geq 570^\circ\text{C} \quad (4)$$

$$\text{Pela Fig. IV.14:} \quad Tr > 450^\circ\text{C} \quad (5)$$

As Figuras IV.15 e IV.16, mostram, por sua vez, a variação da superfície específica com a variação das temperaturas de redução e de calcinação, respectivamente, observando-se pela primeira que:

$$\text{- para } T_c = 300^\circ\text{C} \longrightarrow 700^\circ\text{C} \leq Tr \leq 750^\circ\text{C} \quad (6)$$

$$\text{- para } T_c = 450^\circ\text{C} \longrightarrow 735^\circ\text{C} \leq Tr \leq 750^\circ\text{C} \quad (7)$$

$$\text{- para } T_c = 600^\circ\text{C} \longrightarrow Tr \text{ é inviável}$$

Pela Figura IV.16:

$$\text{- para } T_c \leq 600^\circ\text{C} \longrightarrow T_c \text{ é inviável}$$

$$\text{- para } T_c = 750^\circ\text{C} \longrightarrow 375 \leq T_c \leq 450^\circ\text{C} \quad (8)$$

Fazendo-se uma análise comparativa dos dados acima, conclue-se que as faixas de temperaturas a serem estudadas são:

$$300^\circ\text{C} \leq T_c \leq 450^\circ\text{C}$$

$$700^\circ\text{C} \leq Tr \leq 750^\circ\text{C}$$

IV.8.2 Ajuste das temperaturas de calcinação e de redução

Tendo em vista que a faixa de temperatura de redução a ser estudada é muito restrita, o ajuste dessa temperatura foi feito entre 600 e 750°C, com a finalidade de se obter um maior número de pontos para as curvas representativas.

As Figuras IV.17 e IV.18 mostram que, nos que diz respeito à relação O/U, toda a faixa estudada é viável. Os dados apresen

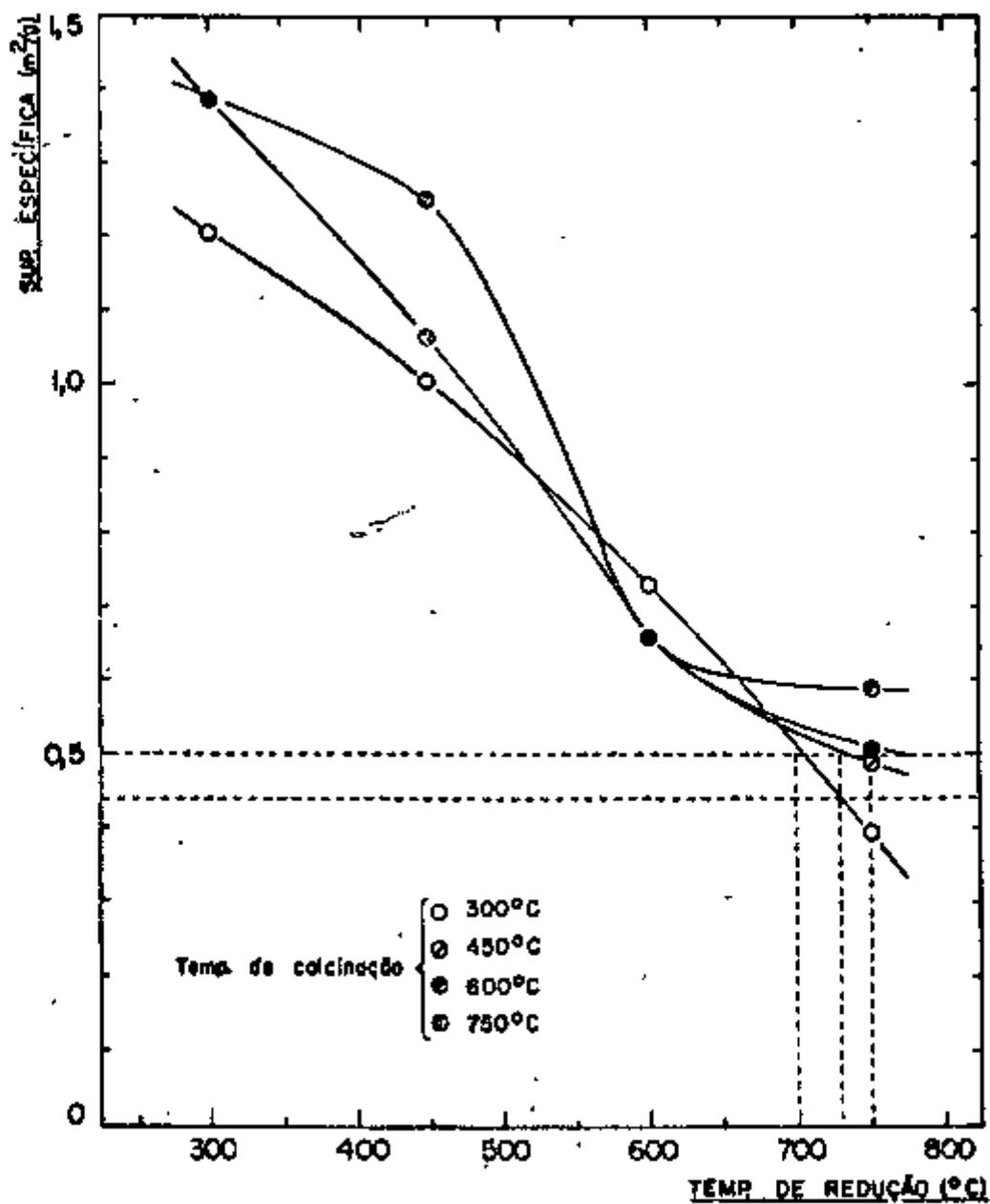


FIG. IV.15 - Efeito da temperatura de redução na sup. específica.

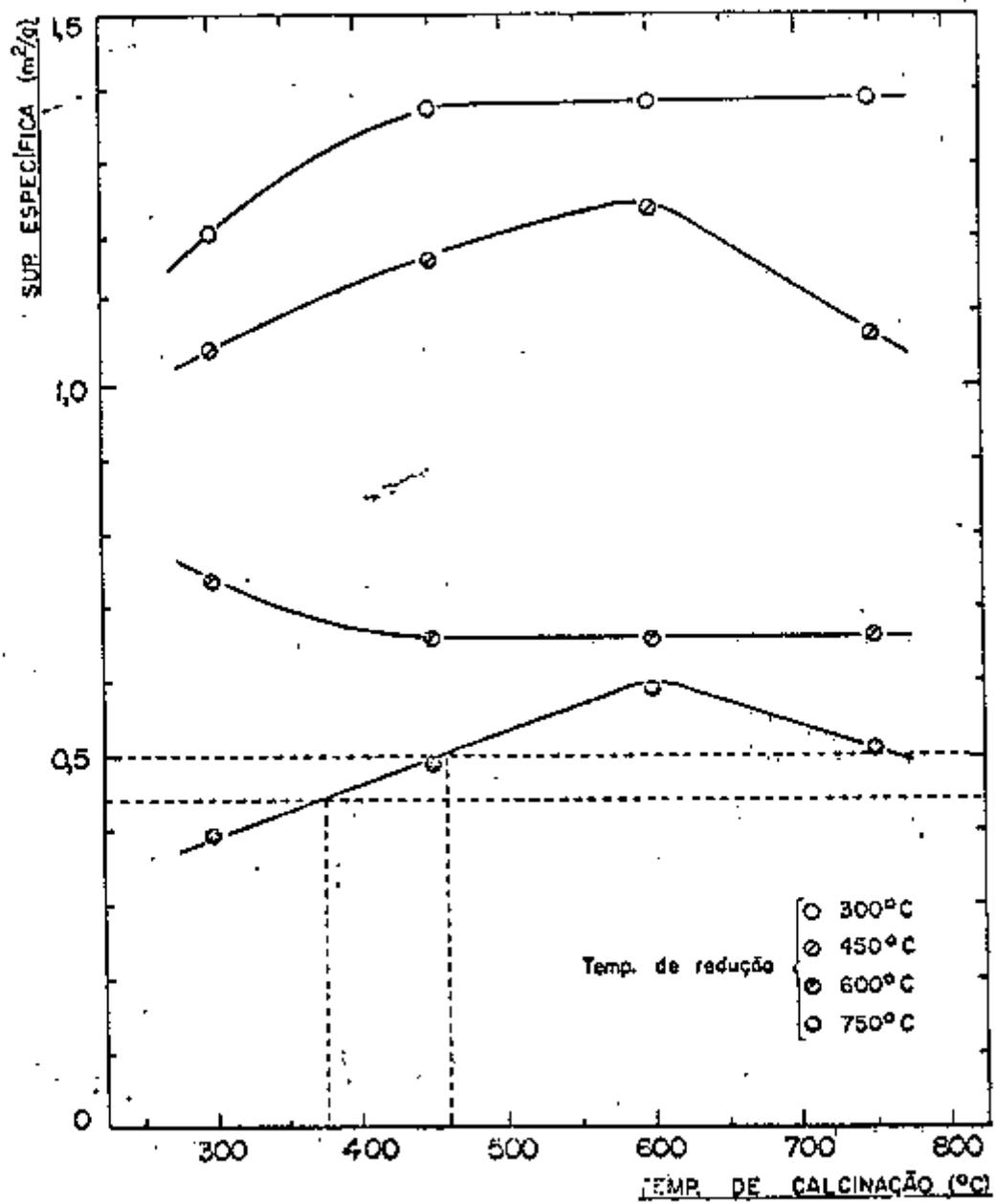


FIG. IV.16 - Efeito da temperatura de calcinação na sup.específica

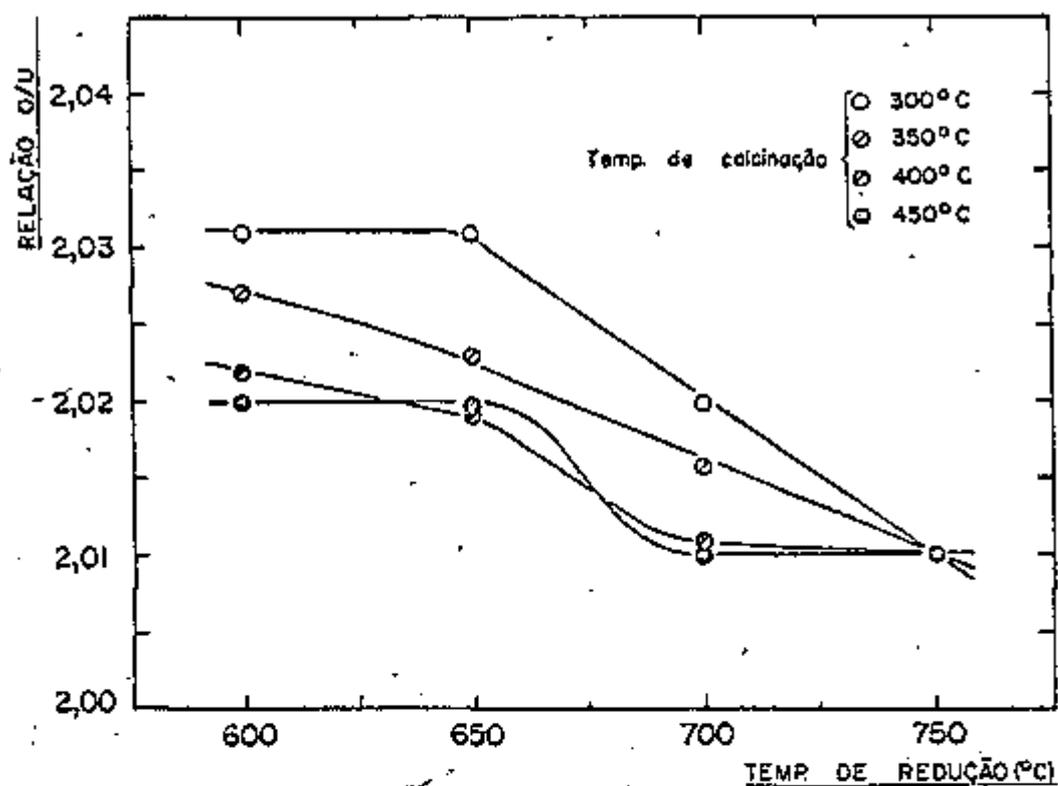


FIG. IV.17 - Efeito da temperatura de redução na relação O/U

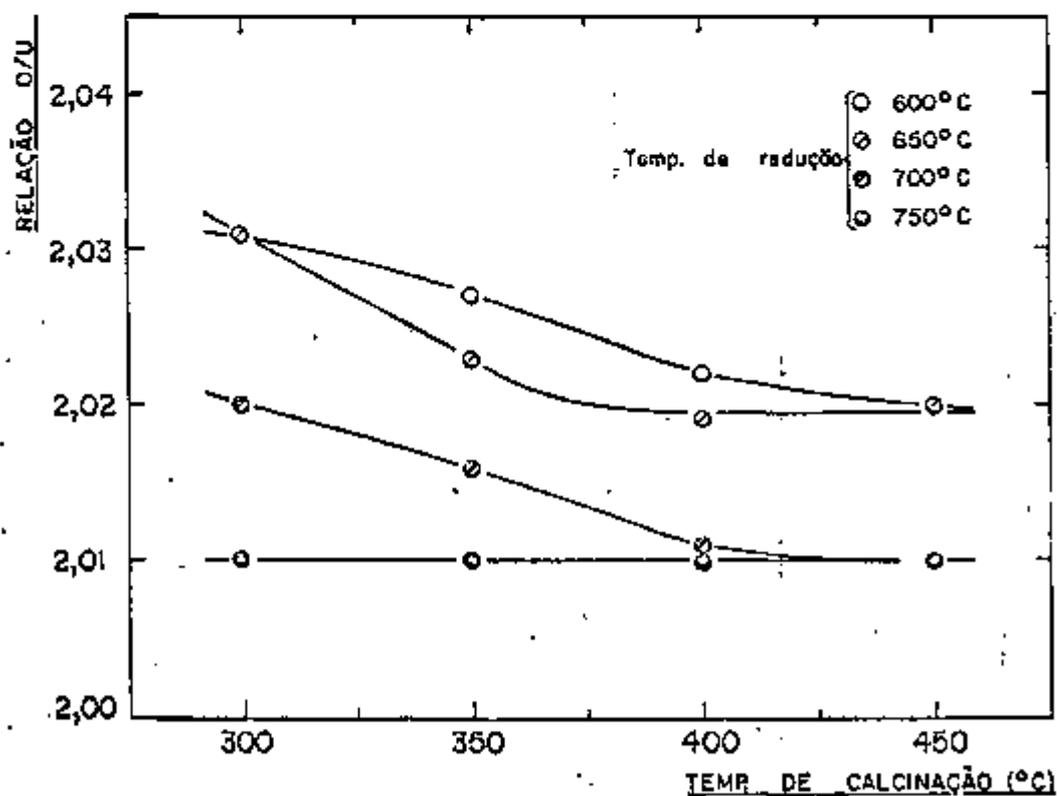


FIG. IV.18 - Efeito da temperatura de calcinação na relação O/U

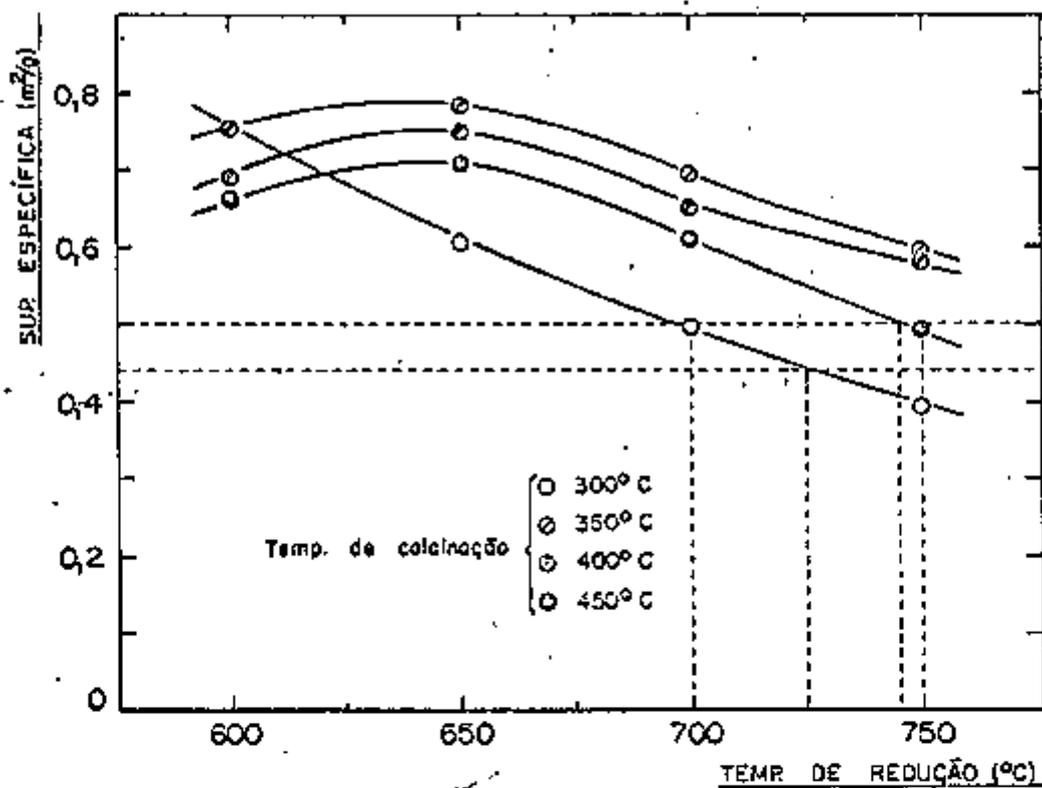


FIG. IV.19 - Efeito da temperatura de redução na sup. específica

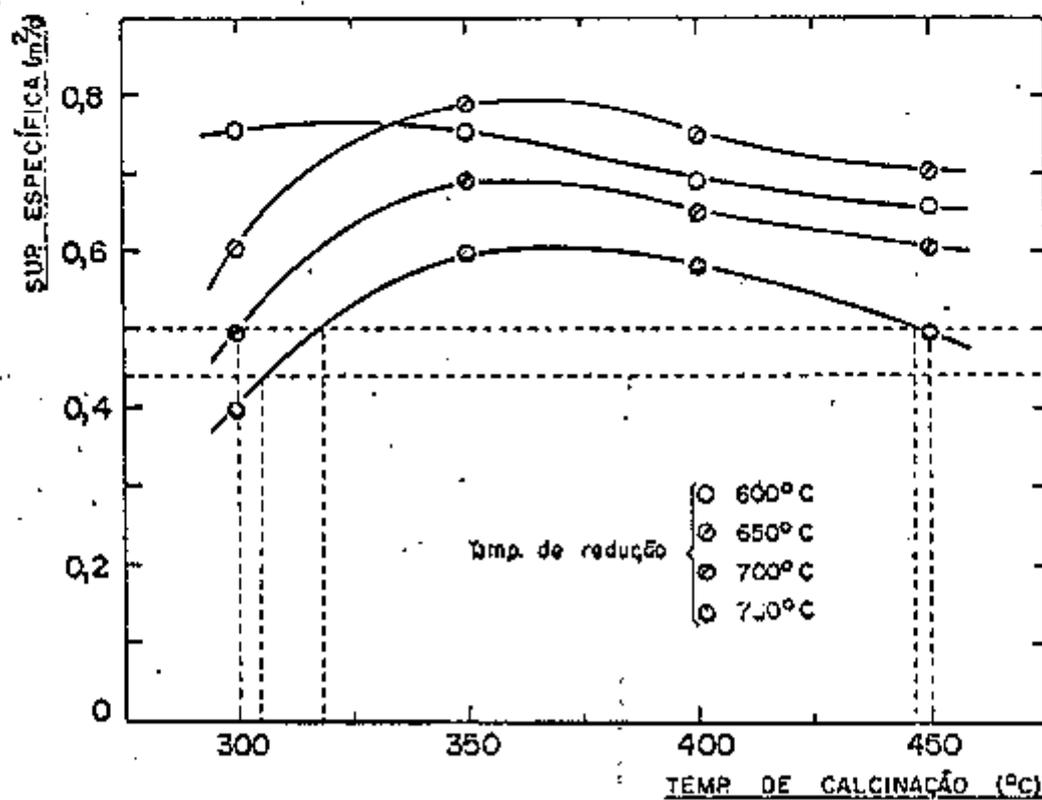


FIG. IV.20 - Efeito da temperatura de calcinação na sup. específica

tados nas Figuras IV.19 e IV.20 revelam, porém, que, quanto à superfície específica, a faixa viável de operação limita-se a:

$$- \text{ para } T_c = 300^\circ\text{C} \longrightarrow 700^\circ\text{C} \leq T_r \leq 725^\circ\text{C} \quad (9)$$

$$- \text{ para } T_c = 310^\circ\text{C} \longrightarrow 725^\circ\text{C} \leq T_r \leq 750^\circ\text{C} \quad (10)$$

$$- \text{ para } T_c = 450^\circ\text{C} \longrightarrow T_r = 750^\circ\text{C} \quad (11)$$

O resultado (10) foi obtido por extrapolação, e os testes de fluoridretação⁽¹⁾ confirmaram todos os dados aqui apresentados, e mostraram que os maiores índices de conversão a UF_4 , nesta segunda série de experiências, foram conseguidos a partir dos dióxidos preparados sob as seguintes condições:

1) - Temperatura de calcinação: 300°C

- Temperatura de redução ...: 700°C

Rendimento em $\text{UF}_4 = 99,06\%$

2) - Temperatura de calcinação: 450°C

- Temperatura de redução ...: 750°C

Rendimento em $\text{UF}_4 = 99,09\%$

IV.9 EFEITO DO EXCESSO E DA VAZÃO DE NH_3 NA REDUÇÃO

1a. opção: $T_c = 300^\circ\text{C}$ e $T_r = 700^\circ\text{C}$

As Figuras IV.21 e IV.22 mostram a influência do excesso de NH_3 , respectivamente sobre a relação O/U e a superfície específica dos óxidos preparados sob essas condições de temperatura. Verifica-se que o excesso mínimo necessário é da ordem de 50% sobre o consumo estequiométrico requerido, isto é, 49,5 gramas (ou 66 litros) de amônia.

As Figuras IV.23 e IV.24, por sua vez, mostram o comportamento das duas variáveis estudadas em função da vazão de NH_3 , que, conforme se verifica, pode ser utilizada até 50 litros/hora, sem prejudicar as características do óxido obtido.

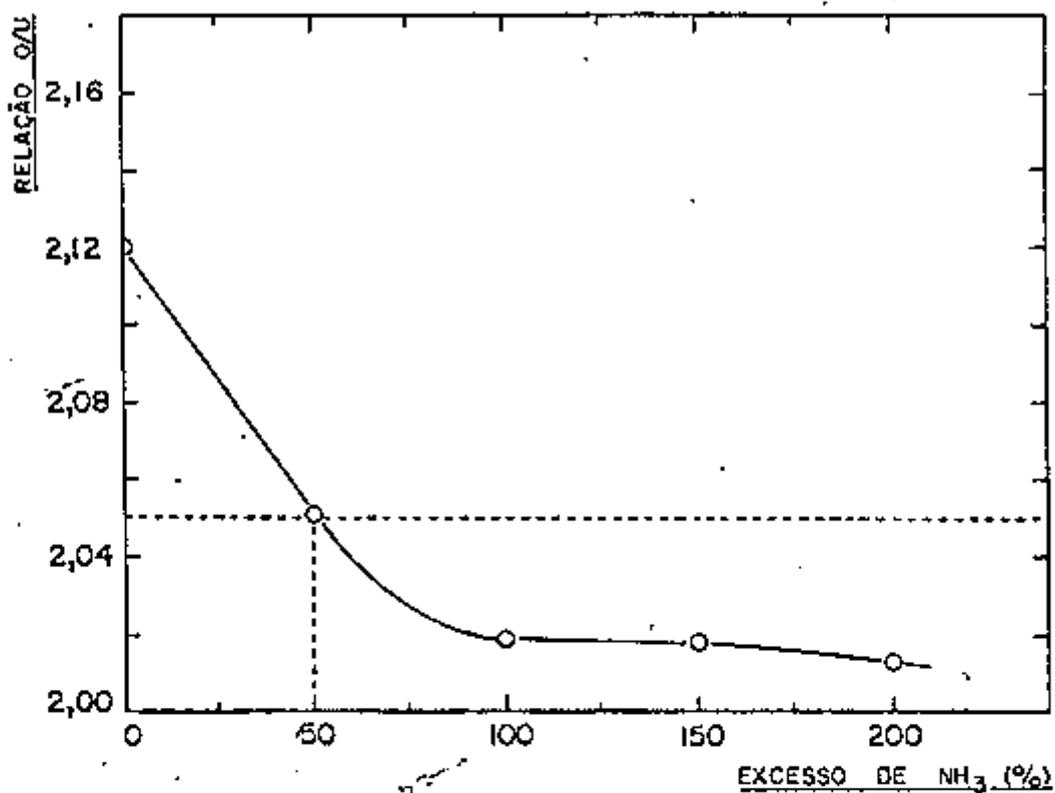


FIG. IV.21 - Efeito do excesso de NH_3 na relação O/U

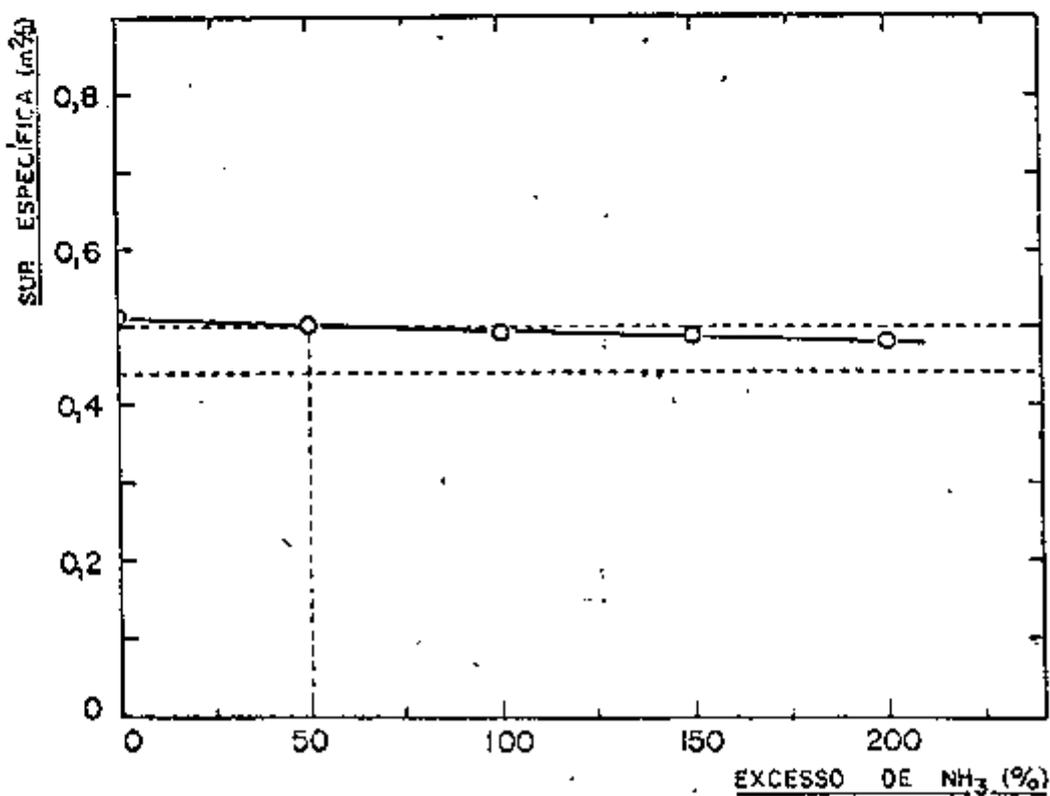


FIG. IV.22 - Efeito do excesso de NH_3 na sup. específica

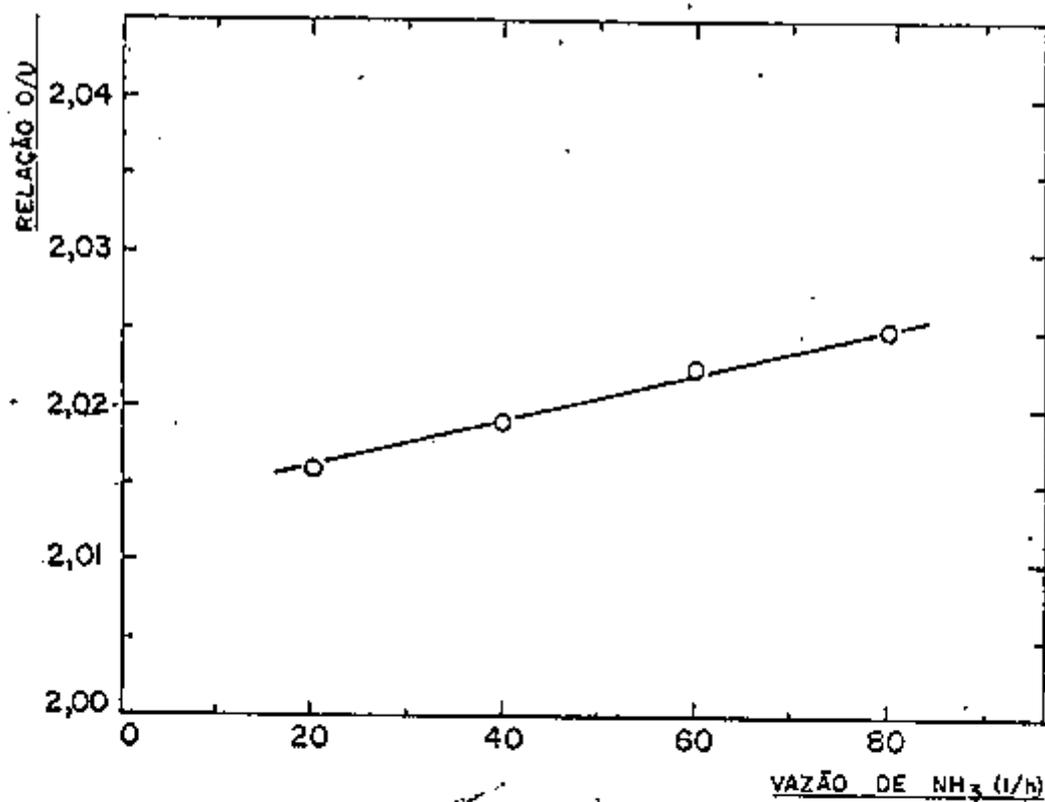


FIG. IV.23 - Efeito da vazão de NH₃ na relação O/U

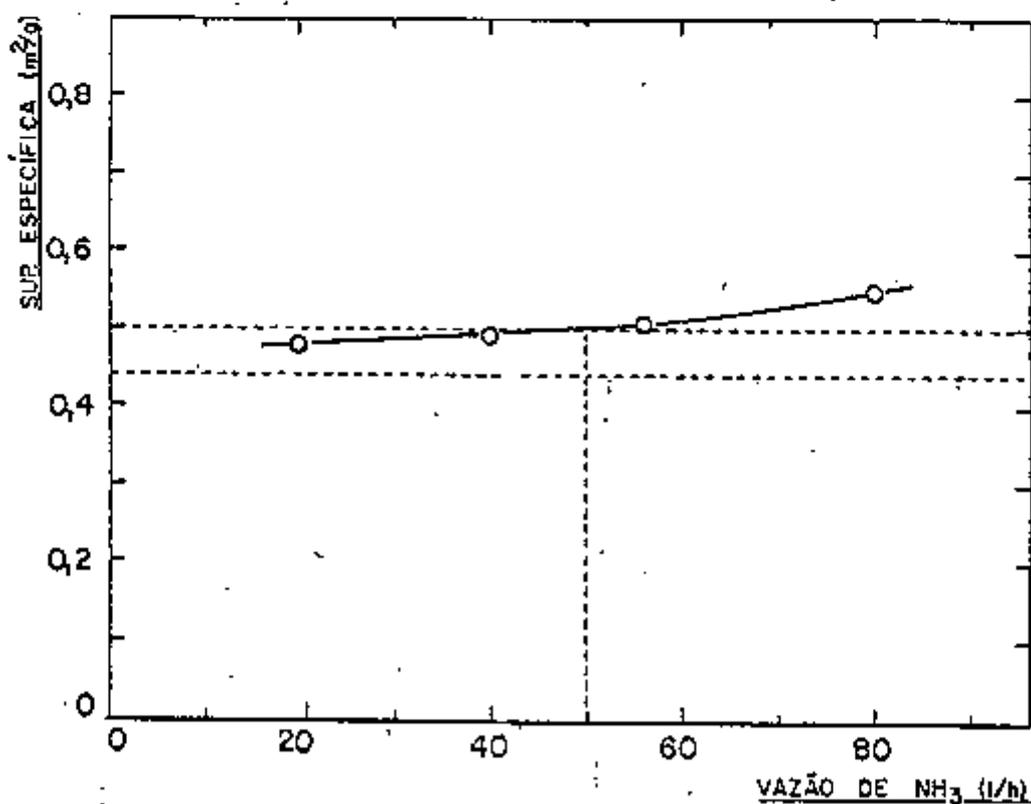


FIG. IV.24 - Efeito da vazão de NH₃ na sup. específica

2a. opção: $T_c = 450^{\circ}\text{C}$ e $T_r = 750^{\circ}\text{C}$

Para as temperaturas acima as condições determinadas foram exatamente iguais às da 1a. série de experiências, isto é, 80% em excesso de NH_3 e vazão de 40 litros/hora.

IV.10 MELHORES CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO

Com base nos resultados obtidos nesta segunda série de experiências, tem-se duas alternativas para a preparação de pós de UO_2 adequados a sua transformação em UF_4 . São elas:

- 1ª) - Temperatura de calcinação: 300°C
 - Temperatura de redução ...: 700°C
 - Consumo de NH_3 : 50% de excesso
 - Vazão de NH_3 : 50 litros/hora
 (Massa de DUA utilizada: 1000 g)
- 2ª) - Temperatura de calcinação: 450°C
 - Temperatura de redução ...: 750°C
 - Consumo de NH_3 : 80% de excesso
 - Vazão de NH_3 : 40 litros/hora
 (Massa de DUA utilizada: 1000 g)

IV.11 COMPARAÇÃO ENTRE OS PROCESSOS DE PREPARAÇÃO DE UO_2 (COM E SEM AQUECIMENTO FINAL)

Considerando-se que esse estudo é parte de um trabalho que foi desenvolvido tendo em vista o projeto, a instalação e a operação de uma unidade semi-piloto de preparação de dióxido e tetrafluoreto de urânio, é necessário que se estabeleça uma comparação entre as três opções encontradas em laboratório (uma com aquecimento e duas sem aquecimento final do óxido reduzido) para a obtenção de pós de UO_2 adequados para con

versão em UF_4 , com o intuito, evidentemente, de se determinar as melhores condições de operação da referida instalação.

Nas Tabelas IV.8 e IV.9 estão representados, respectivamente, os dados referentes às condições experimentais e às características dos produtos obtidos pelos três processos (§ IV.7 e IV.10), verificando-se, em primeiro lugar, que tanto a reatividade dos óxidos em relação à reação de fluoridretação, expressa em termos do seu grau de conversão a UF_4 , como as demais propriedades são bastante similares. Deduz-se, em vista disso, que, quanto às características dos produtos, os três métodos não apresentam praticamente diferença.

TABELA IV.8 - Condições experimentais dos processos de preparação de UO_2 executados neste trabalho.
(Base de cálculo: 1000 g de DUA)

CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO	PROCESSOS		
	1º	2º	3º
Temperatura de calcinação (°C)	450	300	450
Velocidade de aquecimento (°C/h)	700	700	700
Tempo total de calcinação (min) (1)	180	310	180
Temperatura de redução (°C)	600	700	750
Consumo de NH_3 (litros)	54	66	54
Vazão de NH_3 (litros/hora)	40	50	40
Tempo de redução (min)	80	80	80
Agente estabilizante	aquec.	N_2	N_2
Tempo de estabilização (min)	90 (2)	30	30
Tempo total de resfriamento (min)	200	180	180
Consumo de N_2 (litros)	-	70	70

Notas: 1) No tempo total de calcinação está computado o tempo necessário para elevação da temperatura de calcinação à de redução.
2) No tempo de estabilização a 800°C (1º processo) está também computado o tempo necessário para atingir essa temperatura.

TABELA IV.9 - Características dos UO_2 preparados pelos processos utilizados neste trabalho.

CARACTERÍSTICAS DOS PRODUTOS	PROCESSOS		
	1º	2º	3º
Relação O/U	2,05	2,02	2,01
Teor de urânio (%)	89,79	91,85	89,16
Densidade aparente (g/cm^3)	1,32	1,40	1,47
Densidade batida (g/cm^3)	1,49	1,56	1,62
Densidade real (g/cm^3)	10,88	10,85	10,86
Superfície específica (m^2/g)	0,49	0,49	0,49
Diâmetro médio de partícula (μ)	1,20	0,95	1,08
Grau de conversão a UF_4 (%)	99,15	99,09	99,06

É preciso que se observe, contudo, que as propriedades físicas dos UO_2 preparados, tais como superfície específica e densidade, apresentam valores bastante inferiores aos obtidos em processos desenvolvidos em outras instalações; conforme se pode verificar pelas especificações apresentadas no Capítulo II (§II.11) desta dissertação. Essas diferenças são devidas certamente às características físicas do diuranato de amônio empregado nas experiências aqui descritas, que apresenta valores bem inferiores em relação aos que são utilizados nos processos citados⁽⁷⁸⁾, sem esquecer também que as condições operacionais são diferentes.

Tendo em mente a necessidade posterior de extrapolação dos dados aqui obtidos para uma escala maior, e considerando-se que as características dos produtos são praticamente idênticas, a escolha do processo será feita em função das condições de operação. Por outro lado, apesar de se tratar de uma unidade experimental de produção em pequena escala para fins de treinamento, onde não se cogitou no aspecto da viabilidade econômica, essas condições devem, evidentemente, ser ditadas por razões técnicas e econômicas, através de um compromisso entre as variáveis experimentais em jogo no processo: disponibilidade de tempo e consumo de reagentes e energia elétrica principalmente. Sob esse as

pecto, a análise comparativa das condições operacionais, apresentada na Tabela IV.10, praticamente define a 3a. opção como sendo a mais viável.

TABELA IV.10 - Comparação entre os processos de preparação de UO_2 executados neste trabalho.
(Base de cálculo: 1000 g de DUA)

VARIÁVEIS OPERACIONAIS	PROCESSOS		
	1º	2º	3º
Tempo total de operação (min)	580	600	470
Consumo de NH_3 (litros)	54	66	54
Consumo de N_2 (litros)	-	70	70
Consumo de energia elétrica (kWh)	360	400	260
Consumo de água (litros)	63	102	79

Um outro pormenor a ser considerado é que, quando da extrapolação dos dados para a escala semi-piloto, mesmo não sendo as condições acima as ideais, no caso de não haver perfeita reprodutibilidade, ter-se-á em mãos um sistema de referência bastante significativo, a partir do qual poderá ser feito eventualmente um estudo mais adequado.

Finalmente, a Tabela IV.12 apresenta uma análise típica média das impurezas presentes nos pós de UO_2 preparados neste trabalho, observando-se que os teores encontrados enquadram-se dentro dos limites permitíveis para a sua utilização como combustível nuclear⁽⁸⁸⁾. Os altos valores de Fe, Cr e Ni encontrados, em relação ao DUA de partida, devem-se a uma leve corrosão das paredes do reator, ocorrida provavelmente durante as operações de fluoridretação executadas paralelamente. Os teores das impurezas foram determinados por meio de análise espectrográfica, com exceção do Cd que foi determinado por absorção atômica.

TABELA IV.11

Análise espectrográfica típica das impurezas químicas dos UO_2 preparados neste trabalho.

Elemento	Teor (ppm/U)
Fe	≈ 200
Si	≈ 80
Mn	≈ 4
B	≈ 0,2
Mg	≈ 20
Pb	≈ 1
Ag	≈ 0,2
Cr	≈ 100
Sn	≈ 2
Al	≈ 14
Ni	≈ 100
Bi	< 2
Mo	< 6
V	< 11
Cu	≈ 0,2
Cd	< 0,04
Zn	< 50
P	< 55

IV.12 APLICAÇÃO EM ESCALA SEMI-PILOTO

Os resultados obtidos e a experiência adquirida na execução do trabalho apresentado nesta dissertação, e na correspondente à etapa de fluoridretação⁽¹⁾, possibilitaram montar e colocar em operação uma unidade semi-piloto de preparação de UO_2 e UF_4 , da qual far-se-á, a seguir, uma breve descrição, com a finalidade de mostrar que o objetivo proposto foi plenamente cumprido. Um relato completo e detalhado do processamento global, incluindo projeto, montagem e funcionamento da instalação foge completamente ao tema desta dissertação e será, portanto, des

crita posteriormente em outra publicação.

IV.12.1 Instalação

A Figura IV.25 mostra o fluxograma geral da referida unidade, que foi montada numa das dependências disponíveis no subsolo do prédio do DEQ. Consideradas as devidas proporções, a instalação é bastante semelhante à que foi montada em laboratório, e consta também de três sistemas básicos: sistema de alimentação de gases, sistema de reação e sistema de absorção de gases residuais, cujas finalidades, evidentemente, são as mesmas. Apenas os tipos de equipamentos empregados é que diferem em alguns aspectos.

As linhas de alimentação, por exemplo, são constituídas de tubos de aço carbono, e munidas de indicadores de fluxo para todos os gases utilizados. O reator foi construído em inonel, com capacidade para processar até 20 kg de DUA por batelada, e está inserido em um forno elétrico de 10 kW, com três zonas independentes de aquecimento, construído especialmente para essa finalidade. A alimentação do diuranato a ser processado é feita pela parte superior do reator, após a remoção da tampa, e a retirada do produto é feita pela parte inferior, através de uma válvula de descarga tipo Strashman. A vedação da tampa, após o fechamento, é assegurada por meio de juntas de amianto revestidas com inonel.

A temperatura de reação é dada por meio de um pirômetro instalado no painel de controle e acoplado a três termoelementos de cromel-alumel colocados em tubo de proteção ao longo do eixo axial do reator, de maneira que as suas extremidades situam-se aproximadamente no centro de cada zona de aquecimento. Por meio de uma chave comutadora pode-se a qualquer instante, fazer a leitura da temperatura do forno ou do interior do reator, em qualquer um dos pontos mencionados.

A condensação da água proveniente das reações e a absorção dos gases residuais são feitas em duas linhas independentes, conforme a etapa a ser executada. A linha de cobre é utilizada durante a fluoridretação, em virtude do grande poder corrosivo dos gases resul

causes dessa reação, enquanto que a de aço carbono é utilizada durante as etapas de calcinação e de redução. Em ambos os casos a água de reação é recolhida em provetas de polipropileno munidas de válvulas de descarga para evitar a sua retirada do local quando da remoção dos produtos da condensação. O excesso de NH_3 é absorvido numa solução de ácido sulfúrico e o excesso de HF é borbulhado numa solução de hidróxido de sódio passando depois através de uma coluna de absorção contendo resina aniônica forte (na forma R-OH^-) que tem a finalidade de reter algum HF residual que porventura não foi neutralizado pelo NaOH.

Toda a instalação foi montada dentro de uma cabine de proteção construída em madeira e "plexiglass" transparente, e dividida, por motivo de segurança, em dois setores independentes: o de operação (tipo capela), onde está montado todo o equipamento, e o de circulação do pessoal. Um exaustor, com capacidade de remoção de 600 m^3 de ar por minuto, assegura a ausência de gases tóxicos e corrosivos no interior da cabine e mantém o ambiente em depressão, impedindo a eventual difusão desses gases para o exterior no caso de acidente. Também por medida de segurança, os cilindros de HF e NH_3 estão localizados na parte externa do prédio.

IV.12.2 Resultados

Os resultados obtidos nas operações em escala semi-piloto confirmaram, de uma maneira geral, os que foram obtidos em escala de laboratório, possibilitando a preparação de pós de UO_2 com características bastante satisfatórias, de molde a se conseguir rendimentos da ordem de 99% na sua conversão a UF_4 .

Até o momento foram produzidos cerca de 80 kg de UO_2 e 60 kg de UF_4 que serão utilizados para dar início às operações da planta piloto de produção contínua.

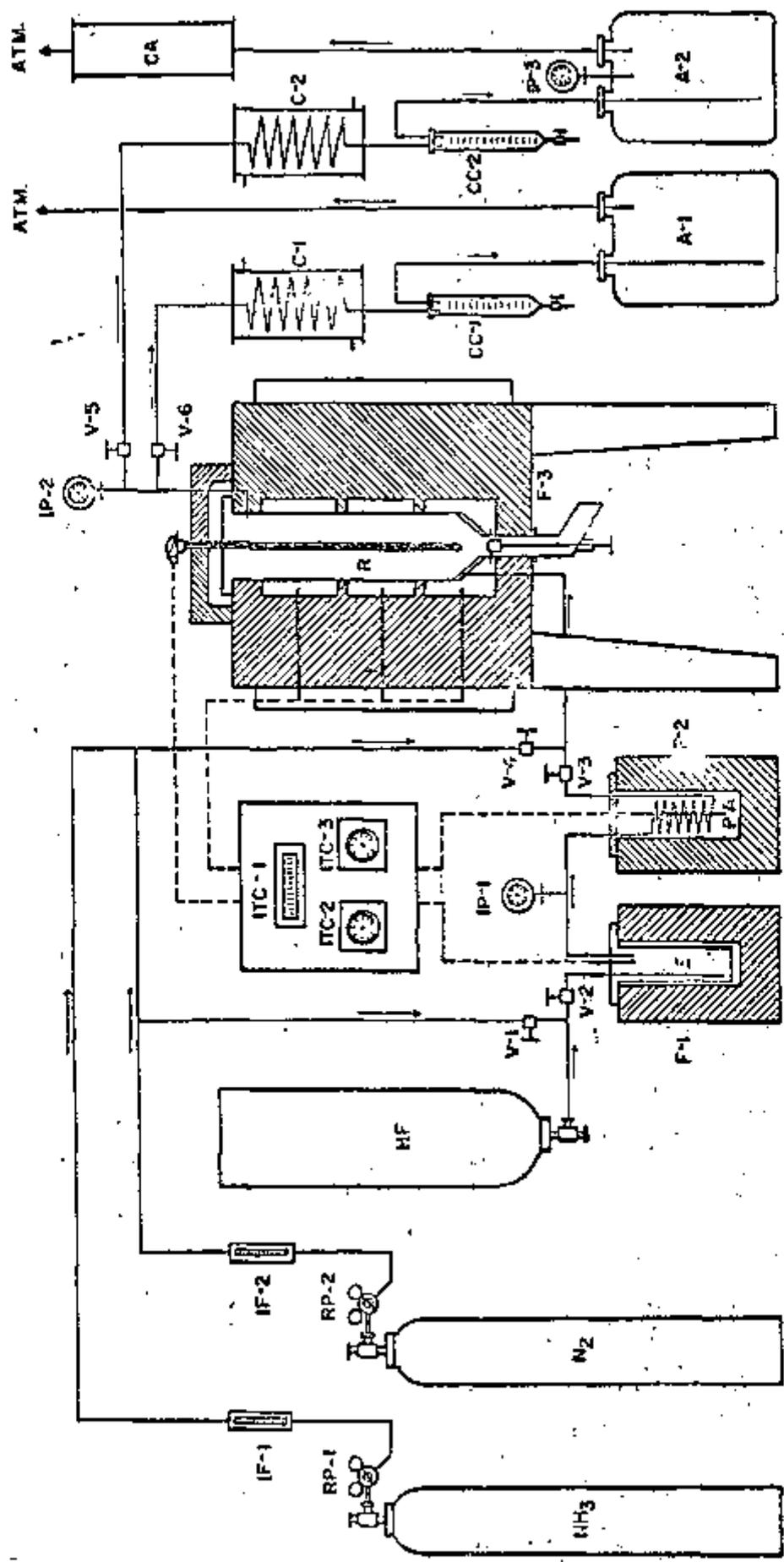


FIGURA IV.25 - Fluxograma geral da unidade experimental semi-piloto de produção de UO_2 e UF_4

FLUXOGRAMA GERAL DA INSTALAÇÃO SEMI-PILOTO

LEGENDA:

- RP - Redutor de pressão
- IF - Indicador de fluxo (rotâmetro)
- IP - Indicador de pressão (manômetro)
- ITC - Indicador controlador de temperatura
- V - Válvula de agulha
- F - Forno elétrico
- E - Evaporador de HF
- PA - Préaquecedor de HF
- R - Reator de redução-fluoridretação
- C - Condensador de gases refrigerado a água
- CC - Coletor de condensado
- A - Absorvedor de gases
- CA - Coluna de absorção
- ATM - Descarga de gases para a atmosfera

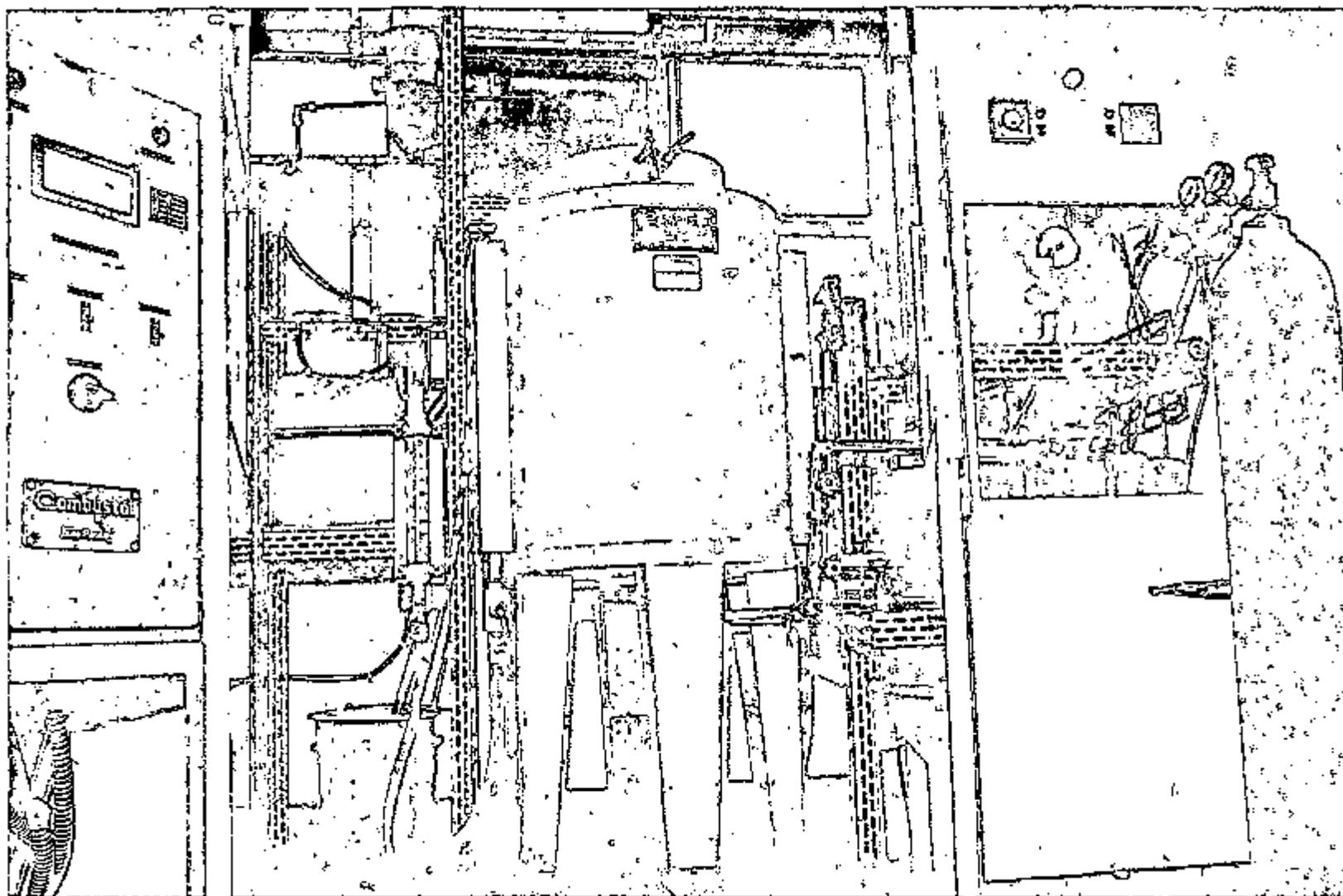


FIGURA IV.26 - Unidade semi-piloto de produção de UO_2 e UF_4 em regime descontínuo

CONCLUSÕES

1. O estudo da preparação de pós de UO_2 com características adequadas a sua transformação em UF_4 , a partir de diurano to de amônio nuclearmente puro, proveniente da planta piloto de purifi cação de urânio do DEQ, mostrou que, sob as condições determinadas por meio de processo descontínuo em laboratório, a referida preparação é perfeitamente viável.

2. As melhores condições de operação, para o processamento de 1 kg de DUA por batelada, foram as seguintes:

- Temperatura de calcinação: 450°C
- Temperatura de redução ..: 750°C
- Consumo de NH_3 : 80% em excesso
- Vazão de NH_3 : 40 litros/hora
- Agente estabilizante: nitrogênio
- Tempo de estabilização ..: 30 minutos

3. O dióxido de urânio preparado apresenta características químicas e físicas bastante satisfatórias, podendo ser perfeitamente utilizado para a preparação de tetrafluoreto de urânio com teor de cerca de 99% de UF_4 .

4. Finalmente, o presente estudo possibilitou a aquisição de

uma grande experiência no campo da tecnologia de preparação de mate
riais para combustíveis nucleares, e, juntamente, com os resultados ob
tidos, permitiu projetar, montar e colocar em operação uma unidade se
mi-piloto de redução e fluoridretação de óxidos de urânio obtidos de
diuranato de amônio, em regime descontínuo, com capacidade para produ
zir até 16 kg de UO_2 por batelada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. A. CUSSIÓL F^o. "Tecnologia de preparação de UF_4 a partir de UO_2 ". Dissertação de Mestrado a ser apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
2. C.D. HARRINGTON e A.E. RUEHLE. "Uranium Production Technology", Cap. 2, D. Van Nostrand Co. Inc., New Jersey (1969).
 - 2a. Idem, Cap. 5.
 - 2b. Idem, Cap. 6.
3. K.J. BRIL. "Usina Piloto de Purificação de Urânio". Relatório Interno da Divisão de Engenharia Química do I.E.A. (1964)
4. K.J. BRIL e P. KRUMHOLZ. "Um processo Industrial de Produção de Urânio Nuclearmente Puro. I - Preparação de Soluções de Nitrato de Urânio a Partir de Diuranato de Sódio Bruto Por Digestão com Ácido Nítrico" LPO-9 (1960).
5. A. ABRÃO e J.M. FRANÇA Jr. "Preparation of Clear Uranyl Nitrate Solutions by Fractional Dissolution of Sodium Diuranate" Proceedings of the Interamerican Approach, San Antonio, Texas, 104-107 (1968).
6. P. KRUMHOLZ e F. GOTTFEDENKER. "The Uranium from Monazite". Proc. of the 1st Inter. Conf. on the Peac. Uses of At. En., 8, 126-128 (1955).

7. K.J. BRIL e P. KRUMHOLZ. "Produção de Urânio Nuclearmente Puro . Estudo da descontaminação do Urânio do Tório e das Terras Raras pelo Processo de Extração com Tributilfosfato". Proc. of the 3rd Interamerican Symp. on Peac. Appl. of Nucl. En., Rio de Janeiro, 37-39 (1960).
8. J.M. FRANÇA Jr. "Usina Piloto de Purificação de Urânio por Colunas Pulsadas em Funcionamento no IEA". Relatório interno do Departamento de Engenharia Química do IEA (1970).
9. J.M. FRANÇA Jr. "Estudo Comparativo entre os Rendimentos dos Processos de Purificação de Urânio por Troca Iônica e Extração por Solvente em Colunas Pulsadas na Precipitação do Urânio Nuclearmente Puro". IEA-249 (1972).
10. K.J. BRIL e E.C. COSTA. "Technology of Pulsed Sieve-Plate Extraction Columns". IEA-77 (1964).
11. F.W. LIMA e A. ABRÃO. "Produção de Compostos de Urânio Atomicamente Puros no Instituto de Energia Atômica". IEA-42 (1961).
12. A.G.S. RIBAS e A. ABRÃO. "Estudos de Sorpção de Urânio Contido em Soluções de Nitrato de Uranilo por Resina Catiônica Forte e sua Eluição com Sulfato de Amônio. Parte I: Fixação Seletiva de Tório". IEA-209 (1970).
13. A.G.S. RIBAS e A. ABRÃO. "Estudos de Sorpção de Urânio Contido em Soluções de Nitrato de Uranilo por Resina Catiônica Forte e sua Eluição com Sulfato de Amônio. Parte II: Efeito do EDTA na Descontaminação do Tório". IEA-210 (1970).
14. A.G.S. RIBAS e A. ABRÃO. "Estudos de Sorpção de Urânio Contido em Soluções de Nitrato de Uranilo por Resina Catiônica Forte e sua Eluição com Sulfato de Amônio. Parte III: Descontaminação de Fosfato". IEA-264 (1972).
15. A. ABRÃO et al. "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 (1970).

16. A. ABRÃO e J.M. FRANÇA Jr. "Usina Piloto de Purificação de Urânio por Troca Iônica em Funcionamento no Instituto de Energia Atômica". IEA-219 (1971).
17. P. KRUMHOLZ e S. BRIL. "Estudo das Condições de Precipitação e Filtrabilidade do Diuranato de Amônio Obtido por meio de Amônio gasoso". LPO-6 (1959).
18. A. ABRÃO, J.A. ARAÚJO e J.M. FRANÇA Jr. "Precipitação Reversa do Diuranato de Amônio a partir de Soluções de Sulfato de Urânio: Descontaminação do Ion Sulfato". IEA-278 (1972).
- X 19. J.A. ARAÚJO. "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 (1971).
20. U. RUNFORS et al. "The Sintering of Uranium Dioxide". Proc. of the 2nd Inter. Conf. on the Peac. Uses of At. En., 6, 605 (1958).
21. J.W. MELLOR. "Inorganic and Theoretical Chemistry". Longmans, Green and Sons, London, 61-62 (1953).
22. R.A. EWING et al. "Investigation of Ammonium Uranates". BMI-1115 (1956).
23. R. VIULLEMEY. "Contribution a L'Étude Chimique et Technologique de la Precipitation de Diuranate D'Ammonium". CEA-2204 (1962)
24. J.M. FRANÇA Jr. "Usina Piloto de Purificação de Urânio pelo Processo de Colunas Pulsadas em Operação no IEA". IEA-277 (1972)
- X 25. B.A.J. LISTER e R.J. RICHARDSON. "The Preparation of UO_3 by Thermal Decomposition of Uranyl Nitrates". AERE-C/R-1874 (1954).
26. B.A.J. LISTER e G.M. GILLIES. "Progress in Nuclear Energy, Process Chemistry", Series III, Vol. 1, 19-35, McGraw-Hill Book Co. Inc., New York (1956).

27. L.J. BRADY et al. "Chemical and Physical Properties of Uranium Peroxide". AECD-2366 (1948).
28. B.L. KEICHNER. "A qualitative Survey of the Physical Factors Affecting the Precipitation of Uranium from Uranyl Nitrate Solutions with Hydrogen Peroxide". LA-1089 (1950).
29. F.J. HURST e D.J. CROUSE. "Recovery of Uranium from Di(2-Ethyl - Hexyl) Phosphoric Acid (DAPEX) Extractant with Ammonium Carbonate". ORNL-2952 (1960).
30. F.J. HURST e D.J. CROUSE. "Recovery of Uranium from Amine Extractants with Ammonium Carbonate". ORNL-3064 (1961).
- X 31. J. FEDREGAL e R.R. SOLANO. "Self-Reduction of Ammonium Diuranate to Uranium Dioxide". Proc. of the 2nd United Nations Intern. Conf. on the Peac. Uses of At. En., P/1417, Vol. 4, 85-87 (1958).
- X 32. J.K. DAWSON et al. "Some Aspects of the System Uranium Trioxide-Water". J.Chem.Soc., 3531-3540 (1956).
33. G.J. PETRETIC e H.W. BERTRAM. "Reaction Kinetics". NYO-2039, 6-37 (1953).
- X 34. C.W. KUHLMAN. "Rate of Decomposition of Uranium Trioxide on Heating". MCW-225 (1949).
35. K.J. NOYZ e W.C. MANSER. "Two-Step Reduction of Orange Oxide to UO_2 ". NLCO-650, 66-74 (1956).
36. K.J. NOYZ. "Sintering of Black Oxide." NLCO-684 (1957).
- X 37. J.S. FOX. "A Laboratory Test for Evaluation of Uranium Trioxides as Feed Material." K-1009 (1953).
38. C.J. RODDEN. "Current Procedures for the Analysis of UO_3 , UF_4 and UF_6 ." TID-7003 (1956).

39. J.W. VOTAW et al. "Hydrofluorination Reactivity of NLO and Port Hope Orange Oxide Products". NLCO-640, 55-59 (1956).
40. J.W. VOTAW et al. "Reactivity of Port Hope Scale, Pot Powder and Orange Oxide Product". NLCO-625 (1956).
41. J.W. VOTAW et al. "Thermal Balance Investigation of Reaction Rates During Hydrofluorination of Pelletized Material from MBR Runs". NLCO-577, 58-67 (1955).
42. B.A. SWINEHART. "Reactivity Test for UO_3 ". MCW-1385, Part I, 38-45 (1956).
43. B.A. SWINEHART. "Reactivity Test for UO_3 ". MCW-1392, Part I, 24-34 (1956).
44. S.H. SMILEY e D.C. BRATER. "Conversion of UO_3 to UF_4 ". Progress in Nuclear Energy, Process Chemistry, Series III, Vol. 2, 107-121, (1958).
- X 45. C.D. HARRINGTON et al. "Current Commission Methods for Producing UO_3 , UF_4 and UF_6 ". TID-5295, 13-72 (1956).
- X 46. B.G. RYLE et al. "Current Commission Methods for Producing UO_3 , UF_4 and UF_6 ". TID-5295, 73-142 (1956)
47. E.F. SANDERS e S.N. ROBINSON. "Fluid-Bed Denitration". MCW-1409 33-39 (1957).
- X 48. A.R. BANCROFT e L.C. WATSON. "Preparation of Uranium Dioxide for Use in Ceramic Fuels. Part II: Ammonium Diuranate Reduction Studies". CRCE-716 (1958).
49. J.J. KATZ e E. RABONOWITZ. "National Nuclear Energy Series. The Chemistry Of Uranium, Div. VIII, Vol. 5, 246-281, McGraw-Hill Book Co. Inc. (1951).
50. J. BELLE. "Uranium Dioxide: Properties and Nuclear Applications,

Cap. 6, 229-299, USAEC (1961).

51. R.E. RUNDLE et al. "Structures of the Carbides, Nitrides and Oxides of Uranium". J. Am. Chem. Soc., 70, 99-105 (1948).
52. E.F. DICKERSON et al. "Metallographic Identification of Nonmetallic Inclusions in Uranium". J. Metals, 8, 456-460 (1956).
53. R.E. RUNDLE et al. "X-Ray Study of the Uranium-Oxygen System". National Nuclear Energy Series, Div. VIII, Vol. 6, McGraw-Hill Book Co. Inc. (1951).
54. W.H. ZACHARIASSEN. "X-Ray Diffraction Results". N-1973 (1945).
55. L. BREWER et al. "The Thermodynamic Properties and Equilibria at High Temperatures of Uranium Halides, Oxides, Nitrides and Carbides". National Nuclear Energy Series, Div. VIII, Vol. 6 (1951).
56. W. BILTZ e H. MÜLLER. "Systematic Affinity Principles: (XLI): Uranium Oxides". Z. Anorg. Allgem. Chem., 163, 257-296 (1927).
57. F. GRONVOLD. "High Temperature X-Ray Study of Uranium Oxides in the $UO_2-U_3O_8$ Region". J. Inorg. and Nucl. Chem., 1, 357-370 (1955).
58. P.E. BLACKBURN. "Oxygen Dissociation Pressures Over Uranium Oxides". J. Phys. Chem., 63, 897-902 (1959).
59. H. HERING e P. FERIO. "Equilibria of Uranium Oxides Between UO_2 and U_3O_8 ". Bull. Soc. Chim. France, 19, 351-357 (1952).
60. F. GRONVOLD e H. HARALDSEN. "Oxidation of UO_2 ". Nature 162, 69-70 (1948).
61. T.D. SOUZA SANTOS. "Combustíveis Cerâmicos e Grafita". Série Engenharia Nuclear, CNEN-1-EN, 18-21 (1961).

62. R.E. MARCO e M.G. MENDEL. "The Reduction of High Surface Area Uranium Trioxide". J. Phys. Chem., 64, 132-133 (1960).
63. K.J. NOTZ e M.G. MENDEL. "X-Ray and Kinetic Study of the Hydrogen Reduction of UO_3 ". J. Inorg. Nucl. Chem., 14, 55-64 (1960).
64. M.D. SNYDER et al. "Effect of Trace Impurities on Orange Oxide Reduction". NLCO-670, 43-45 (1957).
65. F.J. LUDWIG e J.A. KENNELLEY. "Hydrofluorination of UO_2 ". MCW-1412, Part I, 55-78 (1958)
66. R.H. MOORE. "Structure of Hydrated Uranium Trioxide". HW-31630, 60 (1954).
67. C.W. KUHLMAN Jr. "Note on the Inhibitory Effect of Hydrogen Fluoride on the Hydrogen Reduction of Uranium Trioxide". MCW-147 (1948).
68. C.W. KUHLMAN. "Reduction of Uranyl Fluoride with Hydrogen: A: Reaction Rate. B: Reaction Mechanism". MCW-175. (1949).
69. C.W. KUHLMAN Jr. "Reduction of Uranium Trioxide to Uranium Dioxide with Anhydrous Ammonia". MCW-217 (1949).
70. C.W. KUHLMAN Jr. "Reduction of Uranium Trioxide with Hydrogen-Nitrogen Mixtures". MCW-215 (1949).
71. C.W. HUNTINGTON et al. "Reduction of UO_3 by Ammonia". NLCO-860, 11-17 (1962).
72. J. BELLE. "Uranium Dioxide: Properties and Nuclear Applications, Cap. 5, 173-223, USAEC (1961).
73. J. BELLE. "Properties of UO_2 ". Proc. of the 2nd United Nations Intern. Conf. on the Peace. Uses of At. En., P/2404, Vol. 6, p. 569 (1958).

74. C.D. HARRINGTON. "Preparation and Properties of Uranium Dioxide Powder". Fuel Elements Conference, Paris (1957). TID-7546 Book 2, p. 369.
75. J. BELLE. "Uranium Dioxide: Properties and Nuclear Applications, Appendix A", 667-670, USAEC (1961).
76. S. BRIL. "Óxidos Cerâmicos". Selcta Chimica 20, 19-88 (1961).
77. J.S. ANDERSON et al. "The Properties and Microstructure of Uranium Dioxide: Their Dependence upon the Mode of Preparation" AERE-C/R-886 (1952).
78. P. VERTÈS. Comunicação pessoal (1972).
79. M. DELANGE et al. "Quêrlques Aspects Particuliers des Activités de L'Usine de Production D'Uranium du Centre de Bouchet". Bulletin d'Informations Scientifiques e Techniques n° 80, 11-56 (1964).
80. T.D. SOUZA SANTOS, H.M. HAYDT e C.E. FREITAS. "Fabricação dos Elementos Combustíveis de UO_2 para o Conjunto Subcrítico Re-Suco". IEA-92 (1965)
81. T.D. SOUZA SANTOS e col. "Estudo Experimental da Principais Variáveis para a Produção de Pastilhas de UO_2 para o Reator Subcrítico Re-Suco" IEA-82 (1964).
82. E.C. COSTA. "Projeto de uma Instalação-Piloto de Produção Contínua de UO_2 e UF_4 ". Relatório interno do DEQ (1969)
83. J.H. FERRY. Chemical Engineer's Handbook: Section 23, Materials of Construction, McGraw-Hill Book Co. Inc., New York, 4th ed. (1963).
84. L. FEDERGRÜN e A. ABRÃO. "Determinação Volumétrica da Relação Q/U em Pastilhas de Óxidos Cerâmicos UO_{2+x} e $UO_{2+x} \cdot ThO_2$ ". IEA-276 (1972)

85. C.T. FREITAS. "Sinterização de Urânio em Atmosfera Redutora".
Bol. ABM 68 (1971).
86. A. WEISSBERGER. "Physical Methods of Organic Chemistry; Part I,"
288-289, Interscience Publishers Inc., New York, 2nd ed.
(1949).
87. ASTM B212-48. "Apparent Density of Metal Powders". American So-
ciety for Testing Materials Standard" (1948).
88. J.F. EVANGELISTA e col. "Relatório sobre a Tecnologia de Fabri-
cação do Elemento Combustível do Reator Tipo PWR" CNEN-DR-
71-13, 12-13 (1971).