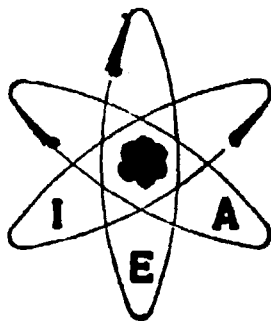


58300001



**UNIDADE PILOTO DE TETRAFLUORETO DE URÂNIO PELO PROCESSO
DE "LEITO MÓVEL" EM OPERAÇÃO NO IEA**

J. MONTEIRO FRANÇA JR.

PUBLICAÇÃO IEA N.º 381
Janeiro — 1975

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal 11049 (Pinheiros)
CIDAD. UNIVERSITÁRIA "ARMANDO DE SALLES OLIVEIRA"
SÃO PAULO — BRASIL

**UNIDADE PILOTO DE TETRAFLUORETO DE URÂNIO PELO PROCESSO
DE "LEITO MOVEL" EM OPERAÇÃO NO IEA**

J Monteiro França Jr

**Coordenadoria de Engenharia Química
Instituto de Energia Atômica
São Paulo - Brasil**

**Publicação IEA Nº 381
Janeiro 1975**

Instituto de Energia Atômica

Conselho Superior

Eng^o Roberto N. Jafet - Presidente
Prof. Dr. Emilio Mattar - Vice-Presidente
Prof. Dr. José Augusto Martins
Prof. Dr. Milton Campos
Eng^o Helcio Modesto da Costa

Superintendente

Rômulo Ribeiro Pieroni

ÍNDICE

Tema	pág.
1. - Resumo	1
2. - Introdução	1
3. - Produção de UF ₄ nos outros países	4
3.1. - Estados Unidos	4
3.2. - Inglaterra	4
3.3. - Canadá	5
3.4. - França, África do Sul, Tchecoslovaquia e Portugal	5
3.5. - Outros países	5
4. - Rápidas considerações sobre os dois processos industriais mais empregados na produção de UF ₄	5
4.1. - Processo do leito móvel	6
4.2. - Princípio do processo	7
4.2.1. - Reator de leito móvel (fig. 10)	7
5. - Preparação do UO ₃ no IEA	9
6. - Redução	11
6.1. - Temperatura	11
6.2. - Variação de volume	12
7. - Fluoridretação	12
8. - Reações secundárias	15
9. - Absorção do HF excedente (módulo MO-5)	17
10. - Diagrama das temperaturas	17
11. - Demais unidades que compõem a planta piloto de UF ₄	17
12. - Torre de absorção (T-14)	22
13. - Parte Operacional	22
13.1. - Entrada de NH ₃	22
13.2. - Entrada de HF no reator	23
13.3. - Condensação de vapor	23
14. - Painel de controle	26
14.1. - Detetor de HF	26
14.2. - Alarmes	26
15. - Avaliação de custo	28
15.1. - Reagentes	28
15.2. - Energia Elétrica	28
15.3. - Manutenção	29
15.4. - Material de protecção individual	30
15.5. - Embalagem	30
15.6. - Resumo (custo p/kg de U)	31
16. - Conclusão	37
17. - Agradecimentos	34
18. - Abstract	34
19. - Résumé	34
20. - Referências Bibliográficas	34

INDICE DAS FIGURAS

	pág.
Fig. nº 1 - Unidade Piloto de Tetrafluoreto de Urânio	2
Fig. nº 2 - Painel de Controle	3
Fig. nº 3 - Parte inferior do reator de leito móvel	8
Fig. nº 4 - Velocidade do transportador em rot./hora	16
Fig. nº 5 - Diagrama de temperatura do reator de leito móvel (UF_4)	18
Fig. nº 6 - Vaporizador do $HF(3F4)$ e o despolimerizador	20
Fig. nº 7 - Curva de tensão de vapor do HF	21
Fig. nº 8 - Curva de tensão de vapor do NH_3	24
Fig. nº 9 - Desenho do Painel de Controle da Unidade Piloto de UF_4	27
Fig. nº 10 - Fluxograma da Unidade Piloto de UF_4	33

INDICE DAS TABELAS

	pág.
Tabela I - Especificações técnicas do Processo	.25
Tabela II - Especificações de interesse dos produtos que intervêm na transformação do UO_3 a UF_4 ⁽⁴⁾	.25

UNIDADE PILOTO DE TETRAFLUORETO DE URÂNIO PELO PROCESSO DE "LEITO MÓVEL" EM OPERAÇÃO NO IEA

J Monteiro França Jr

1 - RESUMO

Neste relatório detalha-se a unidade piloto de tetrafluoreto de urânio pelo processo de leito móvel de forma contínua utilizando o trióxido de urânio (UO_3) proveniente da decomposição térmica do diuranato de amônio. Descreve-se o tipo de equipamento utilizado e o processo, no qual são usados gás amônia (NH_3) para a operação de redução e o fluoridreto anidro (HF) na fluorodreção.

Introdução

Com o objetivo de desenvolver a tecnologia dos materiais para combustíveis nucleares o IEA, através da sua Coordenadoria de Engenharia Química, projetou, montou e pos em funcionamento uma unidade piloto para produzir tetrafluoreto de urânio (UF_4) (figs 1 e 2)

A finalidade desta unidade é adquirir experiência tecnológica para produzir UF_4 com características adequadas para sua transformação posterior em urânio metálico e/ou hexafluoreto de urânio. Como se sabe, o U metálico é usado como combustível em alguns tipos de reatores, e o hexafluoreto de urânio (UF_6) é a matéria prima necessária para se obter o isótopo do urânio U^{235} , único material físsil natural

Dentre os diversos processos conhecidos e possíveis para a obtenção em escala piloto do UF_4 por via seca, a escolha recaiu sobre o processo de "leito móvel" pelas razões que serão comentadas mais adiante.

O projeto foi desenvolvido sob a supervisão do "expert" da Agência Internacional de Energia Atômica, Sr Paul Vertés, tendo aquela entidade colaborado com a doação de alguns materiais especiais para a construção do reator de leito móvel e instrumental de controle

Considerando que o fluoridreto (HF) usado na preparação do UF_4 , é de alta periculosidade em relação ao pessoal e de acentuado poder de corrosão sobre quase todos os materiais (inclusive o vidro), foram tomados cuidados especiais no projeto dos equipamentos e feita uma seleção cuidadosa de materiais, com especificações bem definidas para cada tipo de reação envolvida.

Desta forma, nos equipamentos onde reagiria o HF em temperaturas altas, usou-se o monel. O incoel foi usado no módulo intermediário de absorção do HF e o aço inoxidável do tipo refratário foi usado no reator de "redução", podendo suportar temperaturas da ordem de $1000^\circ C$

As soldas nesses equipamentos foram todas feitas com eletrodos adequados e por pessoal qualificado. Por medida de segurança, as soldas foram radiografadas e suas chapas



Fig. 1

Unidade Piloto de Tetrafluoreto de Urânio

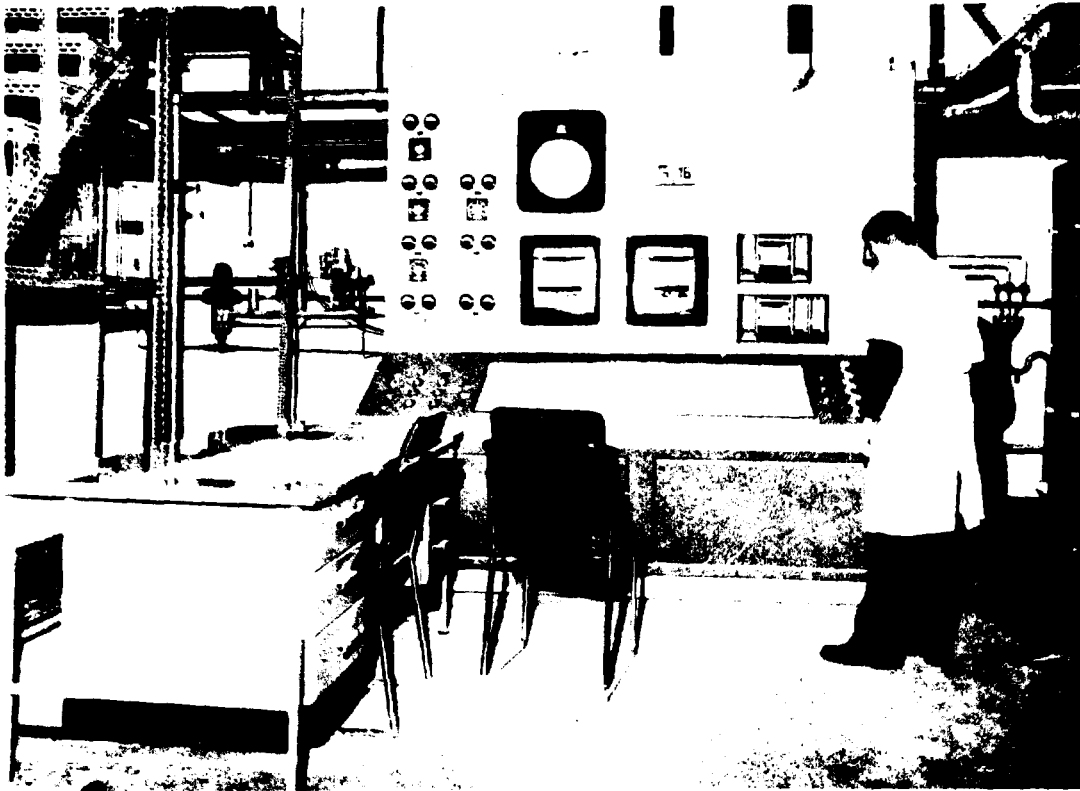


Fig 2
Peiró de Controle

cuidadosamente investigadas em busca de eventuais falhas.

Ao pessoal da equipe deste projeto foram ministradas instruções sobre os perigos com o manuseio do HF, da inalação dos seus vapores, primeiros socorros em caso de contaminação, comportamento em caso de acidente, tipos de proteção no trabalho com este ácido pelo uso de roupas especiais, luvas, máscaras, etc.

Foram estudados tipos especiais de cilindros para transporte e armazenagem do fluoridreto anidro liquefeito, desde sua origem (fábrica da Dupont, em Goiabal, Estado do Rio de Janeiro-Via Dutra) até à Usina Piloto do IEA. Igualmente foram selecionados tipos de válvulas, conexões e tubos, tudo em aço carbono, por onde deveriam circular o HF líquido e gasoso.

3 - Produção de UF_4 nos outros Países

Atualmente, todos os processos industriais para a fabricação do UF_4 por via seca são baseados nos mesmos princípios:

- a) - Redução do Trióxido de Urânio (UO_3) em dióxido de Urânio (UO_2) pela ação do hidrogênio
- b) - Conversão ou fluoridretação do dióxido de urânio (UO_2) em tetrafluoreto de urânio (UF_4) pela ação do fluoridreto anidro

Embora as reações químicas envolvidas sejam as mesmas, os processos industriais em uso, no momento, diferem bastante, cada país ou grupo de países adotando um determinado tipo de tecnologia.

Os processos industriais mais difundidos de redução e fluoridretação utilizados pelos diversos países são passados em revista, muito rapidamente, apenas a título de esclarecimento

3.1 - Estados Unidos

- a) - Usinas de Weldon Spring (Mallinckrodt Chem. Works) e de Fernald, Ohio, (da National Lead Co of Ohio). Nestas usinas, só a redução é feita pelo processo de "leito fluidizado" em reatores funcionando em contínuo. A fluoridretação é obtida em baterias de 3 fornos horizontais em "S" munidos de rosca helicoidal, funcionando em série⁽⁷⁾, e que é uma variante do "leito movedil".
- b) - Na Usina de Metrópolis, da Allied Chemicals Corp., destinada a produzir somente UF_6 , a redução e a fluoridretação (UF_4) são realizados em reatores separados, de leitos fluidizados, a partir de concentrados não purificados. O UF_4 produzido, porém, não é isolado mas apenas utilizado como matéria prima para o UF_6 final⁽¹⁰⁾.

3.2 - Inglaterra

Na Usina de Springfields tanto a redução como a fluoridretação são efetuadas pela

técnica de leito fluidizado⁽¹⁴⁾. Estas operações são feitas separadamente, uma em cada reator, sendo que a fluoridretação (UF_4) é feita em descontínuo, em face das dificuldades que apresentaram para uma operação contínua⁽⁷⁾. É a única usina industrial que produz UF_4 comercial pelo processo de "leito fluidizado".

3.3 - Canadá

A Usina de Port Hope emprega a técnica de "leito móvel" em fornos diferentes, em contínuo, um para cada operação de redução e fluoridretação⁽¹¹⁾, partindo do UO_3 em pastilhas.

3.4 - França, África do Sul, Checoslováquia e Portugal

Também Utilizam a Técnica do "Leito-Móvel".

São os únicos países em que as duas operações (redução e fluoridretação) são efetuadas em um único equipamento, conhecido pelo nome de "leito móvel em forno LC", em operação contínua. Isto se explica, porque todos usam o processo francês, com equipamento fornecido pela S.E.T.U.⁽⁷⁾, da França. A instalação de Portugal é em escala piloto⁽⁵⁾.

3.5 - Outros Países

A Alemanha e Suécia utilizam a técnica de "fornos rotativos", para pequenas quantidades de UF_4 em contínuo^(17,6,12).

A Espanha utiliza, também, em escala piloto, o processo de leito fluidizado, em contínuo⁽⁵⁾.

4 - Rápidas considerações sobre os dois processos industriais mais empregados na produção de UF_4 .

Como já foi visto anteriormente, apenas duas técnicas são utilizadas atualmente em escala industrial para produzir tetrafluoreto de urânio: a de "leito móvel" e a de "leito fluidizado".

Dos oito países produtores (incluindo Alemanha e Suécia), apenas um (Inglaterra) produz o UF_4 por "leito fluidizado" comercialmente, e ainda em escala descontínua.

Exclui-se deste conceito a Allied Chemicals Corp., dos Estados Unidos, que só produz UF_6 diretamente do concentrado sem purificar. Embora esta usina produza o UF_4 como produto intermediário para UF_6 final, naquele estágio o UF_4 não teria, ainda, o grau de pureza necessário para o seu uso na indústria nuclear, pois ela só é alcançada com a destilação do UF_6 ⁽¹⁰⁾.

Uma das desvantagens técnicas do processo de leito fluidizado é a necessidade de um pré-tratamento do material de alimentação, a fim de prover um tamanho de partículas desejável para a fluidização, deficiência essa reconhecida pelos próprios usuários⁽¹⁰⁾. No caso do ciclo dos combustíveis nucleares, tal fato impõe e adoção de uma linha de produção que se inicia com a desnitração do nitrato de urânio puro seguindo até o UF_4 , passando pelo UO_3 e UO_2 .

Além dessa desvantagem há ainda, o problema dos equipamentos acessórios necessários para separação e purificação dos reagentes usados em excesso e que invade a área econômica. Na reação do UF_4 , por exemplo, em Springfield, os gases de fluoridretação que saem do reator, consistem de uma mistura de N_2 , vapor d'água e HF. Cada um desses gases deve ser lavado e isolado, retornando ao ponto de origem. A solução aquosa de HF final, com concentração variável de 60-80% de HF em peso, é destilada em uma coluna de monel para isolar o HF anidro que retorna ao tanque para uso posterior.^(5,14) Todas estas operações requerem amplo equipamento, motores elétricos, compressores, instrumental de medição, etc, que oneram o investimento e mão de obra, além de complicar a operação.

Evidentemente, o processo de leito fluidizado tem, também, seus pontos positivos, como por exemplo, uma troca de calor e controle de temperatura mais eficiente⁽¹⁰⁾. Considerando que o UF_4 começa a sinterizar a partir de $550^\circ C$, isso é uma vantagem a ser levada em conta. Além disso, a contínua agitação mantida por efeito do gás fluidizante, previne a aglutinação do material no leito, o que, também, é uma vantagem.

Não obstante, parece que esses pontos não são suficientes para anular os fatores técnico econômicos já mencionados acima.

4.1 - Processo do Leito Móvel

Este processo é usado no Canadá, França, Checoslováquia e África do Sul em escala industrial^(7,3), e nos Estados Unidos, sob outra modalidade. Em Portugal em escala piloto⁽⁵⁾.

Embora o "leito móvel" tenha surgido nos Estados Unidos⁽¹²⁾, foi no Canadá e na França onde ele se desenvolveu em escala industrial. No Canadá passou-se a fazer a redução e fluoridretação em reatores separados, usando-se, como material de partida o UO_3 em pastilhas^(11,9).

Na França, em 1958 foram tentadas as duas operações num só reator, com sucesso, no antigo Centro de Bouchet⁽⁴⁾, sendo, desde então, aperfeiçoado continuamente, resultando no reator L 200 com capacidade de ca. de 70 kg/hora de UF_4 , posto em serviço em 1964^(4,7,5).

Uma das vantagens deste processo é a sua flexibilidade. Os reatores podem ser agrupados de acordo com a produção desejada. As despesas com mão de obra são também muito limitadas. Uma Usina com 4 reatores L 200 (francês) com capacidade de 1600 toneladas/ano pode ser facilmente operada por 13 pessoas, incluindo o chefe⁽⁴⁾.

Com relação ao consumo de reagentes, também o processo de leito móvel parece ter nítida vantagem, pois em escala industrial, o consumo de HF, por exemplo, só excede em menos de 10% do valor teórico^(4,9), enquanto que no "leito fluidizado" é necessário operar com valores além do estequiométrico de até 100%⁽¹⁶⁾. Este excesso não é perdido, naturalmente, porém, sua recuperação para posterior aproveitamento requer um investimento adicional e mão de obra permanente.

Dentre os dois processos acima mencionados, o de "leito móvel" parece apresentar melhores condições pelas seguintes razões:

- 1 Grande regularidade na quantidade de UF_4 produzido

- 2 - Excelente utilização dos reagentes, limitados praticamente às quantidades estequiométricas
- 3 - Facilidade de agrupar os reatores em baterias paralelas, adaptando-os a qualquer volume de produção
- 4 - Efetua as duas operações (redução e fluoridretação) num único reator.
- 5 - Elimina a operação da recuperação do excesso de HF e tratamento de efluentes, usados nos outros processos, com alta redução de custos e simplicidade do equipamento.
- 6 - Mínima mão de obra

4.2 - Princípio do processo

4.2.1 - Reator de Leito Móvel (fig 10)

O processo de leito móvel adotado no IEA baseia-se em duas reações gás-sólido em contra corrente, ocorridas em um mesmo reator: o trióxido de urânio (UO_3) com o hidrogênio, na operação de "redução" a UO_2 e o dióxido de urânio (UO_2) obtido, reagindo com o fluoridreto anidro gasoso para dar o UF_4 .

O reator onde se processam as duas reações, tem a forma de um "L" vertical e é dividido em módulos, alguns deles de materiais diferentes, de acordo com a finalidade.

Estes módulos têm capacidades diversas, sendo seu volume total de 44,9 litros; 36,9 litros na parte vertical e 8 litros na parte horizontal.

No caso da unidade piloto do IEA, o reator é constituído por 7 (sete) módulos (MO) como segue (fig 10):

Módulo 1 (MO 1) Horizontal

Construído em monel, cilíndrico, tendo no seu interior um transportador helicoidal, de passo variado, cujo eixo e espirais são também de monel.

Externamente, o módulo é envolvido por um forno elétrico para o necessário aquecimento. Este módulo recebe gás fluorídrico aquecido que entra pela parte anterior e serve para completar a fluoridretação iniciada e desenvolvida em módulos anteriores (MO-3 e MO-2).

O eixo helicoidal está ligado, pela sua parte posterior, a um motorreductor de velocidade variável e se destina a transportar o UF_4 para uma abertura de descarga situada no lado oposto (figs. 3 e 10).

Módulo 2 (MO-2)

É um módulo de transição, também em monel, e que pode ser substituído por uma junta



Fig. 3

Parte inferior do reator de leito móvel.

Em primeiro plano o módulo de fluoretação horizontal com o sistema de descarga do UF_4 .
O operador está acionando o motorreductor dentro da cabina.

de expansão para compensar os deslocamentos verticais de dilatação por efeito da temperatura. No reator do IEA ele recebeu aquecimento para integrar o MO-3 e diminuir a distância que o separa do MO-1, o que provocava acentuado esfriamento.

Módulo 3 (MO-3)

É de forma tronco-cônica, construído em monel e onde se processa a fluoridretação propriamente dita. É envolvido por um forno elétrico capaz de suprir as condições térmicas iniciais da reação.

Módulo 4 (MO-4)

É um pequeno módulo para transição de diâmetros, tendo a particularidade de possuir paredes duplas formando uma câmara por onde pode penetrar gás para a redução do UO_3 a UO_2 .

Módulo 5 (MO-5)

Este módulo, construído em inonel, tem, também, a forma tronco-cônica e se destina a dois fins principais: resfriar convenientemente a massa de UO_2 que se desloca para baixo pela ação da gravidade e absorver o excesso de HF injetado além do valor teórico, quando em condições favoráveis de temperatura.

Módulo 6 (MO-6)

É idêntico, na forma, ao MO-4, recebendo o gás para a operação de redução, difundindo-o através de uma câmara interna e deixando escapá-lo para o interior da massa por meio de pequenos furos dispostos em sua parede interna.

Módulo 7 (MO-7)

Este módulo é cilíndrico e construído em aço inox refratário. É guarnecido externamente por um forno elétrico de modo a suprir o calor necessário à operação inicial de redução.

5 - Preparação do UO_3 no IEA

a) - Características do UO_3

Na técnica do "leito móvel" o UO_3 utilizado deve ter uma reatividade elevada e se apresentar sob a forma de granulados, com uma resistência mecânica tal que não se desagreguem mais, praticamente, no curso das reações.

Estas características são obtidas por um processo simples de filtração contínua, não necessitando nenhum dispositivo particular para a granulação.

Segundo a literatura especializada^(4,13) os trióxidos de urânio mais reativos são aqueles oriundos do DUA. Este material portanto, precipitado sob determinadas condições na unidade piloto de purificação de urânio do IEA, deverá ser filtrado no filtro contínuo, do qual se

destacam pequenos aglomerados de 2 a 3 cm² de área com 2 a 3 mm de espessura contendo cerca de 50% de unidade. Este material cai na esteira de um forno contínuo (ou sobre bandejas), por gravidade, sendo arrastado para o interior do forno onde é primeiro secado a 200°C, e, em seguida calcinado a 400°C, resultando, após duas horas, um UO₃ apropriado para ser usado na preparação do UF₄.

Entretanto, como o mencionado filtro contínuo ainda não está em funcionamento, por indicação do "expert" da Agência Internacional foi o DUA preparado de outra forma.

Precipitação do DUA a pH = 4,5, a temperatura inicial de 60°C

Este detalhe produz um DUA relativamente duro, em forma de aglomerados, com pouco pó. Ele não se presta para preparação de UO₂ para fins cerâmicos, mas se ajusta ao preparo do UF₄.

b) Britagem

Para que se dispusesse de um material adequado, o DUA preparado na CEQ foi levado a um britador cujas "mandíbulas" foram calibradas para um tamanho máximo de 10 mm. Depois de britado, o DUA foi peneirado com malha de 5 mm, de modo a fornecer granulados de +5 - 10 mm, cuja faixa foi considerada satisfatória à operação do reator de UF₄.

c) Forno de Calcinação

Com o filtro contínuo em serviço, o DUA de granulação adequada será colocado em bandejas de inox e introduzido num forno de esteira com velocidade de 5 cm por minuto.

Na 1ª metade do forno, a temperatura é da ordem de 200°C, para exercer uma secagem rápida e superficial das plaquetas, evitando que elas fiquem aderentes ao fundo das bandejas. Até chegar ao meio do percurso do forno (que tem ao todo 6 m), a secagem deverá estar completa. Esta tem, também, outra finalidade, e que é a de, depois de formada a crosta externa do DUA com o 1º contato de alta temperatura, forçar a saída da umidade interna do DUA, o que provoca uma porosidade desejável e necessária nesse composto para operações posteriores de reação gás-sólido com H₂ e HF.

Na 2ª metade do forno de esteira é que começa realmente a calcinação do DUA, sob temperatura de 400°C durante 1 hora.

O UO₃ resultante é relativamente duro e possui boas propriedades mecânicas que o mantém durante os processos de redução e fluoridreção, com pouca produção de pó. A porcentagem máxima de pó permitida no processo é da ordem de 2%.

Em seguida, o UO₃ é levado a um recipiente apropriado para alimentação do reator de UF₄.

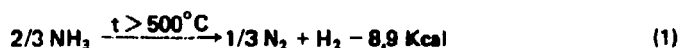
Presentemente, com o filtro contínuo ainda fora de serviço, usa-se o DUA que foi preparado para este fim, e sua passagem pelo forno contínuo é somente para transformá-lo em UO₃. Ele é colocado em bandejas de 600 x 600 mm, com 5 kg de DUA, na granulação

adequada e, com 2 horas de permanência no forno nas temperaturas acima indicadas é transformado em UO_3 .

6 - Redução

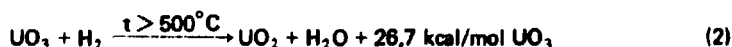
A redução do UO_3 a UO_2 é feita no MO-7 fazendo-se passar H_2 pelo UO_3 em certas condições de temperatura, acima de $500^\circ C$.

No caso presente, o hidrogênio é fornecido pelo craqueamento de amônia (NH_3), de acordo com a reação seguinte:

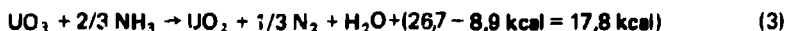


Esta reação é endotérmica. No caso de elevação exagerada da temperatura na redução, esse fato pode servir para controlá-la aumentando-se a vazão do NH_3 .

Com o H_2 obtido pela dissociação do NH_3 , faz-se a redução do trióxido de urânio (UO_3) a UO_2 conforme a reação seguinte:



Por representação direta, pode-se escrever:



Esta reação é influenciada por alguns fatores que afetam as propriedades finais do dióxido de urânio (UO_2), principalmente a temperatura.

A temperatura do forno de redução é regulada para $\sim 700^\circ C$.

A injeção de NH_3 é feita pelo módulo 6 (MO 6), previamente dosado, de acordo com a programação da operação.

O vapor d'água formado, conforme a reação (2), escapa continuamente pela parte superior do reator sendo condensado e recolhido no tanque T-7.

A curva de tensão de vapor do NH_3 é mostrada na fig. 8.

6.1 - Temperatura

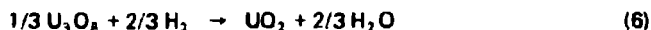
A temperatura de redução deve ser mantida entre 550° e $750^\circ C$, pois nesta faixa o UO_2 resultante é muito reativo⁽⁴⁾, prestando-se perfeitamente ao tipo de reação seguinte com o HF. De acordo com a técnica canadense, a melhor temperatura para a redução se situaria logo abaixo de $650^\circ C$ ⁽¹⁾. O UO_2 assim obtido é pirofórico e instável; em presença de O_2 mesmo em pequenas quantidades, ele se transforma no composto estável U_3O_8 , de acordo com a reação⁽⁴⁾



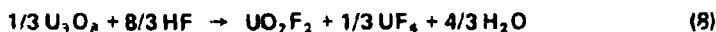
A uma temperatura inadequada a redução ($\sim 500^\circ\text{C}$), teremos para o UO_3 ⁽⁴⁾:



que, em presença de H_2 dará:



O UO_3 e o U_3O_8 não convertidos a UO_2 , em presença de HF resultarão:



O conhecimento destas reações é necessário ao bom desempenho do processo. Indicam, por exemplo, as fontes do indesejável fluoreto de urânio (UO_2F_2) e a maneira provável de se evitar a sua formação durante a operação de redução.

A piroforicidade do UO_2 , no caso presente, não altera em nada o processo, visto que este material não sai do reator. Ao contrário, isto deve ser levado na conta de uma vantagem: a mais, porque significa alta reatividade do UO_2 .

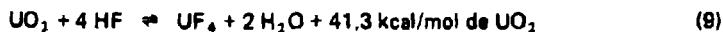
6.2. Variação de Volume

Segundo a conhecida equação $P = Vd$ (Peso = volume x densidade), se introduzirmos no MO-7 de redução um volume determinado de UO_3 , na transformação para UO_2 a densidade d deste composto aumenta. Sendo constante o valor do peso P do urânio, e havendo um aumento na densidade, o volume V do UO_2 variará, passando por uma diminuição de 35%. Prosseguindo em sua marcha por gravidade, o UO_2 entra na câmara de fluoridretação recebendo o HF em contra-corrente e reagindo com ele para dar UF_4 . Nesta transformação há uma diminuição na densidade deste composto do que resulta uma expansão em seu volume da ordem de 27% ⁽¹¹⁾. Se este aumento de volume for acompanhado por uma substancial elevação de temperatura, poderá haver a sinterização de partículas de UF_4 , principalmente se a origem do UO_3 , que lhe serviu de matéria prima, for proveniente do DUA. Neste caso, deverá haver cuidado para que não se estropeie o equipamento ^(15,8), ou parte dele, por efeito das tensões térmicas resultantes.

A forma tronco-cônica dos módulos MO-3 e MO-5 é para prevenir os aumentos de volume citados, sendo que no MO-1, isso é desnecessário porque presume-se que o material ao chegar ali já esteja todo (ou quase todo) convertido a UF_4 . Deve-se cuidar, apenas, que a temperatura nesse módulo não evolua além dos 550°C .

7. Fluoridretação

A transformação do dióxido de urânio em tetrafluoreto é obtida pela ação do fluoridreto anidro gasoso, em temperaturas de ~ 250 a 500°C , conforme a conhecida reação:



Esta reação é exotérmica e as condições de equilíbrio à pressão constante dependem ⁽¹⁶⁾:

- a) das concentrações relativas em HF
- b) das concentrações relativas em vapor d'água na fase gasosa
- c) da temperatura

Para obter-se a transformação quase completa do UO_2 em tetrafluoreto deve-se fazer a remoção contínua do vapor d'água formado e utilizar-se um excesso de HF sobre a quantidade estequiométrica. De acordo com alguns autores⁽⁷⁾, o excesso de HF aumenta com a temperatura e segundo a opinião de outros especialistas⁽⁴⁾, esse excesso em escala industrial do processo de leito móvel, é sempre inferior a 10%.

A equação (9) é reversível segundo indicam as duplas flechas. Portanto, para se deslocar o equilíbrio para a direita, é necessário aumentar a vazão do HF ou reduzir a temperatura da reação, o que vem a dar no mesmo⁽¹⁵⁾

A eliminação contínua do vapor d'água formado na reação é importante, pois caso contrário, poderão surgir problemas com a hidrólise e/ou com o aumento de corrosão dos equipamentos. Esta é uma das razões pelas quais este processo deve ser operado continuamente. A cada parada, o vapor d'água se condensa, surgindo daí os problemas de corrosão pela mistura deste condensado com o HF residual ou os fenômenos de hidrólise já apontados.

Como se sabe, a conversão do UO_2 a UF_4 libera considerável calor (43,3 kcal a 25°C e 41,3 kcal/itomo-grama de urânio a 600°C^(4,8)), e problemas muito sérios poderão advir se esse calor não for removido em torno das partículas sob reação. A alta temperatura provoca uma fusão ou sinterização da área periférica da partícula reduzindo a difusão do gás para o ce. interior, impedindo a continuação da reação, o que reduz o rendimento da conversão⁽⁸⁾. Se o calor dessa partícula se juntar ao de outras, o conjunto poderá alcançar temperaturas bastante altas, podendo até provocar danos nas partes mecânicas do equipamento.

Há que considerar aqui, também, a perigosa expansão de volume no curso da transformação, já mencionada no item 6.2.

Sob esse aspecto, o sistema de leito móvel facilita, em parte, a remoção da alta temperatura, porque o UO_2 se desloca por gravidade, mudando constantemente de posição enquanto reage em contra-corrente com o HF. Eventualmente, o uso de nitrogênio pode ser indicado para trazer a temperatura ao nível desejado, que, normalmente, se situa entre 450 - 500°C.

No caso particular do reator de leito móvel e problema da temperatura requer muita atenção porque o material de partida é constituído por partículas muito finas de UO_3 provenientes da precipitação do DUA, e que têm alta área específica. De um modo geral, o UO_3 de grãos muito finos (caso daquele obtido por redução do produto de decomposição térmica do DUA) é muito reativo. Ele é fluoretado a partir dos 250°C. Acima dos 550°C o fluoreto formado começa a sinterizar. Com este tipo de óxido deve-se, em princípio, operar a temperaturas relativamente baixas (processo leito móvel). Ao contrário do UO_2 proveniente da redução do UO_3 da decomposição térmica do nitrato de urânio (processos americano e inglês) as partículas são muito grossas e o produto é menos reativo. Sua tendência à sinterização ainda é fraca em torno dos 650°C^(1,2)

A operação de fluoridretação se processa no módulo MO-3 e o seu tempo de residência é controlado pela velocidade do parafuso helicoidal existente no módulo. O MO-3 é envolvido por um forno elétrico capaz de fornecer a temperatura necessária ao início da reação, mantendo-se durante a operação pela ação de um termostato convenientemente regulado.

Sabe-se que a transferência de uma substância de uma espira à outra num eixo helicoidal nunca é total, no caso presente variando com a granulação do material (UF_4).

Para um módulo da espiral tendo para:

D = diâmetro da espiral
 d = diâmetro externo do eixo tubular
 α = ângulo de inclinação das espiras no primeiro módulo
 p = passo do eixo helicoidal no primeiro módulo

pode-se determinar o volume V_m desse módulo, para 1 rotação, e que é dado por:

$$V_m = \frac{\pi}{4} (D^2 - d^2) p \cdot \cos \alpha \quad (10)$$

que, multiplicando pela densidade aparente δ_a do UF_4 , dará o peso P_m do UF_4 nesse módulo:

$$P_m = V_m \cdot \delta_a \quad (11)$$

Para N rotações/h, P_m será N vezes maior

$$\text{ou } Q = P_m \cdot N \quad (12)$$

O coeficiente K representando o rendimento mecânico do UF_4 transportado pelo eixo helicoidal, em função da granulação usada, é dado por

$$K = \frac{P}{Q} \quad (13)$$

sendo P o peso do UF_4 /h descarregado pelo transportador.

Estabele-se então, a seguinte equação para um determinado peso P de UF_4 extraído pelo transportador helicoidal, em uma dada rotação N/h:

$$P = Q \cdot K \text{ ou } P = P_m \cdot N \cdot K \quad (14)$$

Desta forma, pode-se determinar qual a rotação N/h que se deve usar no transportador, para uma produção P do reator.

Supondo $P = 6,6$ kg UF_4 /hora, teremos:

$$P_m = 660 \text{ g (obido pelas equações 10 e 11)}$$

$$K = 0,63 \text{ (obtido pelas equações 12 e 13)}$$

e aplicando a equação (14) teremos para

$$N = \frac{P}{P_m \cdot K} = \frac{6600}{660 \times 0,63} = 15,9 \text{ Rph} \quad (15)$$

Se levarmos os valores de N e P calculados em função das outras variáveis, a um sistema de coordenadas retangulares, pode-se traçar uma curva que dará N em f(P) e vice versa, como se mostra na fig. 4.

Do MO 3 o material passa ao MO 1 também envolvido por um forno elétrico, com ligeiras variações de temperatura através o MO-2. No MO-1, disposto horizontalmente, o UF₄ cai sobre o transportador helicoidal, recebendo o HF em contra corrente, completando a conversão eventualmente não terminada no MO 3 e MO 2, elevando, assim, o rendimento da operação. Simultaneamente, o UF₄ é arrastado pelo helicoidal sendo descarregado por uma abertura no final do MO-1.

Os tempos de residência em cada módulo do reator são variáveis, de acordo com a velocidade do transportador helicoidal instalado no MO-1 (ver tabela I) e a forma geométrica de cada um. Entretanto, neste módulo (MO-1) o tempo de residência t do UF₄ pode ser calculado pela seguinte expressão:

$$t = \frac{n \cdot 60}{N} \text{ (em minutos)} \quad (16)$$

sendo

n = número de espiras do eixo helicoidal (=β)
N = número de rotações/hora (rph)

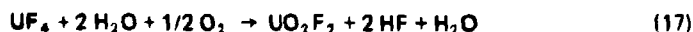
A Curva α. Tensão de Vapor do HF é Mostrada na fig. 7.

8 - Reações Secundárias

O operador da unidade piloto de UF₄ deve estar sempre atento ao eventual aparecimento de reações secundárias no transcurso da operação, observando os instrumentos registradores de temperatura do sistema instalados no painel de controle. A principal delas é a formação do fluoreto de urânio (UO₂F₂), cujo teor, no UF₄ final, deve ser limitado a uns 2%⁽⁴⁾. Se o UF₄ se destina à preparação do UF₆, esse valor pode ser dilatado, pois aí o problema se resumirá no balanceamento econômico de consumo um pouco maior de fluor. Entretanto, se o UF₄ se destina à produção de U metálico, então o UO₂F₂ deve ser restringido a um mínimo, pois, caso contrário, causará instabilidade na operação posterior de redução por magnésio-termita. Neste caso, o conteúdo mínimo de UF₄ deverá ser em torno de 96%⁽⁸⁾.

A causa do aparecimento do fluoreto de urânio (UO₂F₂) tanto pode estar na redução incompleta do UO₃ a UO₂ (ver item 6) como na conversão do UO₂ a UF₄ e posterior oxidação deste.

A introdução de ar no meio reacional na fluoridretação pode, em presença de vapor d'água, provocar uma reação simultânea de oxidação e hidrólise do UF₄^(4,12):



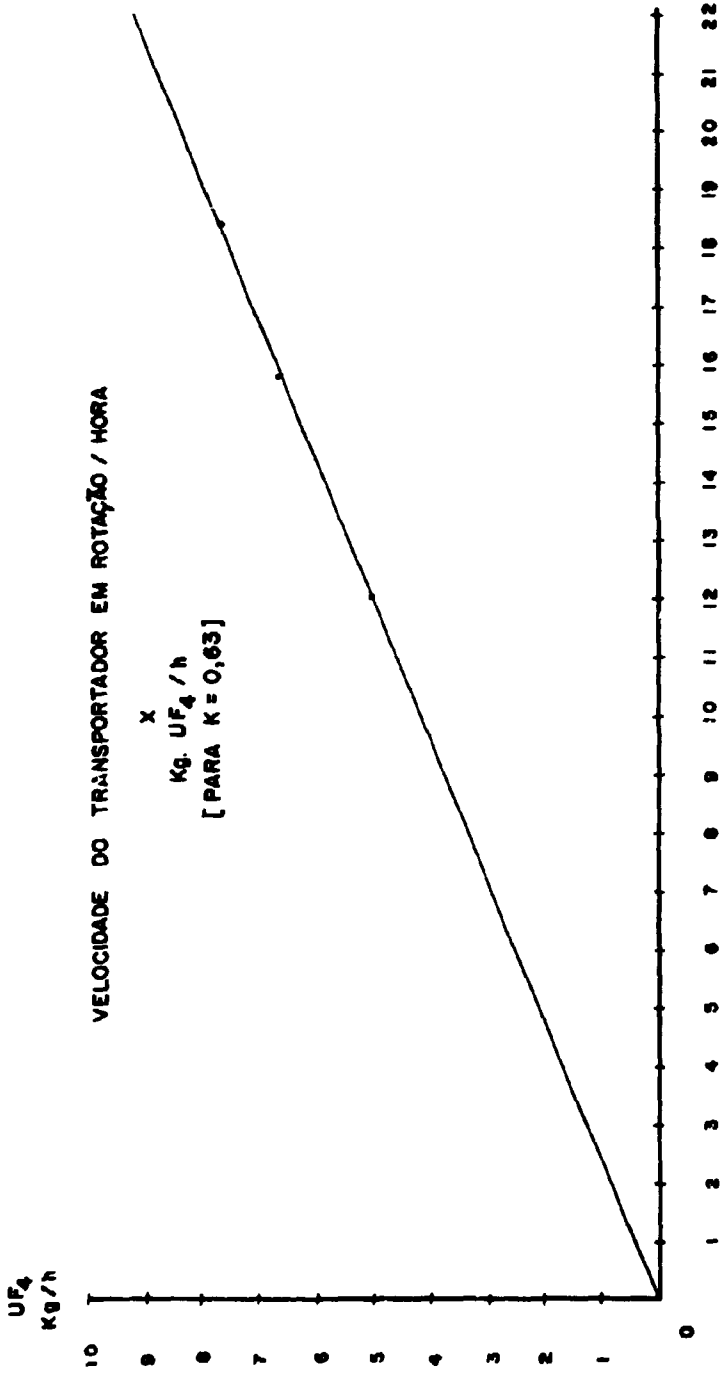


Fig. 4

Daí a necessidade de se purgar continuamente o reator

9 Absorção do HF Excedente (Módulo MO-5)

Como já foi mencionado no item 4.1, no processo de leito móvel o excesso de HF sobre o valor estequiométrico a ser usado deve ser menor do que 10%⁽⁴⁾.

Sendo mantida uniforme a descarga do UF_4 produzido, de acordo com a programação, aquela porcentagem de HF permanecerá em estado livre no módulo MO 3 (fluoridretação). A tendência deste HF, portanto, é de se deslocar para cima forçado pela pressão da corrente gasosa que entra no respectivo módulo. Mas, de modo algum esse HF excedente deverá chegar ao módulo de redução para escapar pelo dispositivo de condensação de gases, porque tanto um como o outro foram construídos em aço inoxidável e seriam facilmente atacados pelo HF.

No MO 5 desemboca, na sua parte superior, o UO_2 provindo dos módulos MO 6 e MO 7, descendo, por gravidade, a uma velocidade pré-determinada, até chegar ao MO-3, de fluoridretação. O HF excedente, portanto, saindo do MO-3 encontra esse UO_2 com o qual tende a reagir, dependendo da temperatura com que se apresenta. Sabe-se que a cinética dessa reação varia com a temperatura, na sua razão inversa. Mas a reação só se inicia em temperaturas acima dos $250^\circ C$ ^(7,13). Desta forma é conveniente que haja uma região entre o terço final do MO-5 e o topo do MO-3 cujas condições térmicas sejam favoráveis a reação entre o HF excedente do valor teórico e o UO_2 , para que o gás seja absorvido totalmente, evitando sua progressão para cima. O aquecimento elétrico colocado naquele local (R 6) para impedir a condensação do vapor d'água formado na reação de fluoridretação (item 13), serve, também, para aquele fim, isto é, dar condições térmicas ao UO_2 para fazê-lo absorver o HF calculado em excesso.

10 - Diagrama das Temperaturas

Já foi visto anteriormente (item 8) que as temperaturas das reações deveriam ser constantemente vigiadas pelo operador. Do conhecimento dessas temperaturas pode-se avaliar o desenvolvimento do processo em todo o percurso do reator. Por isso é aconselhável, a cada 3 horas, fazer-se uma tomada geral das temperaturas do processo, registradas pelos indicadores TR-1 e TR-11 e levá-las a um gráfico especial de modo a se ter uma visão geral do comportamento térmico do sistema. Esse gráfico é mostrado na fig. 5. Pelos pontos anotados sobre o gráfico, traça-se um diagrama que será a representação térmica do processo no momento considerado.

11 - Demais Unidades que Compõem a Planta Piloto de UF_4

Excetuando o reator de leito móvel já descrito em detalhes no item 4.2.1, damos a seguir as outras unidades, com as respectivas funções, que formam o conjunto da planta piloto de UF_4 no IEA.

Como podem ser identificados pelo desenho nº 10 no final deste relatório, tem-se:

a) Tanque de Estocagem de HF (T.2)

É um tanque de aço carbono, de paredes reforçadas (1/2"), com capacidade para

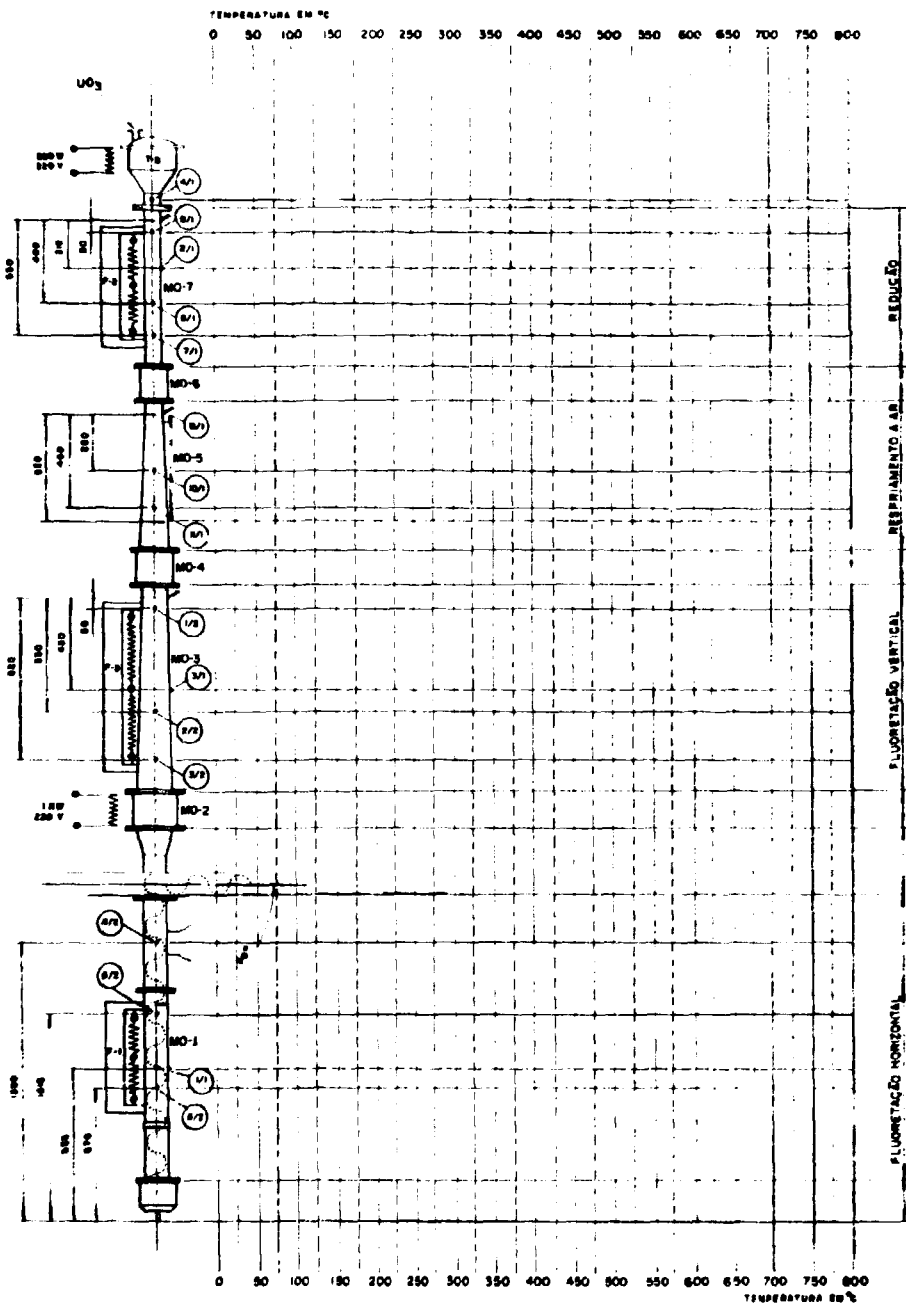


FIG. 5
DIAGRAMA DE TEMPERATURAS DO REATOR DE LEITO MÓVEL (UF₄)

120 litros de HF liquefeito, mas que não deve receber mais do que 75% de sua capacidade, de acordo com as instruções do manual da "Dupont" sobre o armazenamento do HF.

Este tanque se destina à alimentação de HF da planta piloto, por pressão de nitrogênio. Dispõe de uma válvula de segurança, cuja cápsula de grafite se rompe à pressão de 3 kg/cm^2 ; uma saída para um manômetro de alarme que indica os limites mínimo e máximo de pressão de trabalho; uma saída para uma coluna de absorção (T-14) para aliviar a pressão no tanque quando necessário. Há uma válvula para regular a entrada de nitrogênio e outra para a saída do HF líquido que vai alimentar o sistema.

Todo o conjunto está montado sobre uma balança que indica a quantidade de HF consumida em quilos, durante uma operação. O conjunto por sua vez, inclusive a balança, está guarnecido por uma blindagem de aço carbono (T-13) para proteção do pessoal contra eventuais acidentes.

Um dispositivo de arrefecimento por água fria envolve o tanque T-12, a ser usado em dias quentes. Considerando que o HF passa ao estado de vapor aos 19°C , essa providência se faz necessária para reduzir a pressão interna dos vapores de HF, que aumenta numa relação quadrática com a temperatura (fig. 7).

b) - Vaporizador de HF (T-3) (fig. 6)

É um pequeno tanque de aço doce com capacidade de 5,3 litros, guarnecido por um forno elétrico (F-4) que mantém uma temperatura interna, máxima, de 50°C . A função desta unidade é manter o HF liquefeito que chega a ela, em estado de vapor. Um transmissor de pressão instalado à saída do HF gasoso comanda uma válvula pneumática (FCV-4) que mantém uma alimentação controlada de HF liquefeito dentro de uma faixa de pressão de $0,9 - 1,1 \text{ kg/cm}^2$.

Com o aumento da temperatura, a pressão sobe e o gás escapa por uma tubulação que leva a um despolimerizador, através uma válvula pneumática (FCV-3), que pode controlar a vazão total horária do HF que alimenta o reator.

c) - Despolimerizador de HF (T-4) (fig. 6)

Esta unidade nada mais é do que um trocador de calor. Ela é aquecida por um forno (F-5) a uma temperatura de $120 - 130^\circ\text{C}$ por meio de óleo (ponto de fulgor acima de 300°C) cuja circulação é assegurada por uma bomba de engrenagem para uniformizar a temperatura interna.

A função desta unidade é receber o gás HF a uma temperatura em torno de 50°C e elevá-la para $100 - 130$, para, nestas condições, encaminhá-lo aos pré-aquecedores (HT-1 e HT-2) que irão alimentar o reator.

d) - Pré-aquecedores de HF (HT-1 e HT-2)

Estes pré-aquecedores são guarnecidos por fornos elétricos (F-6 e F-7) que elevam a temperatura do gás HF circulante nesses trocadores de ~ 100 a 300°C .

O volume de gás a ser aquecido já vem controlado pelas válvulas FCV-1 e FCV-2, que são

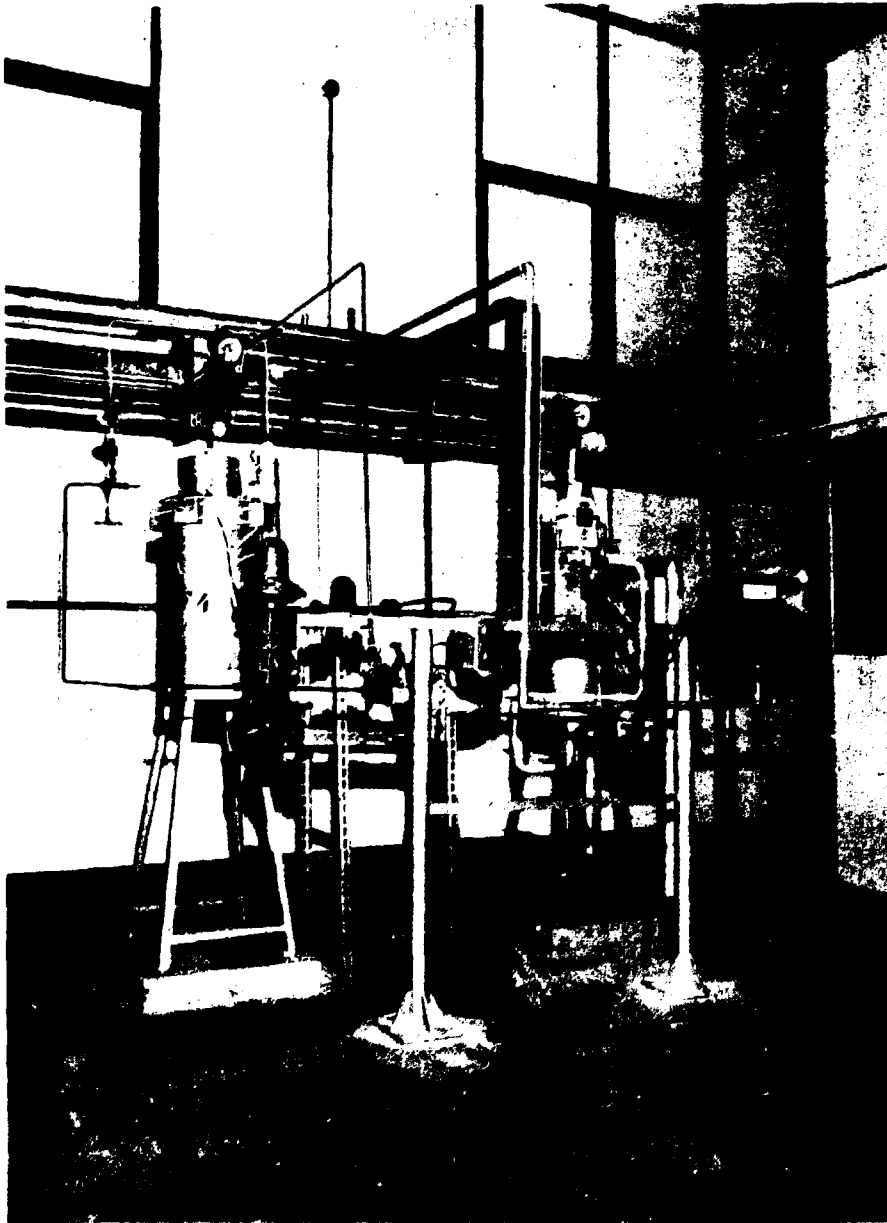


Fig. 6

Vaporizador do HF(3F4) e o despolimerizador

ÁCIDO FLUORÍDRICO ANIDRO
CURVA DE TENSÃO DE VAPOR
TEMP. DE PASSAG. AO ESTADO DE VAPOR: 19° 4 C

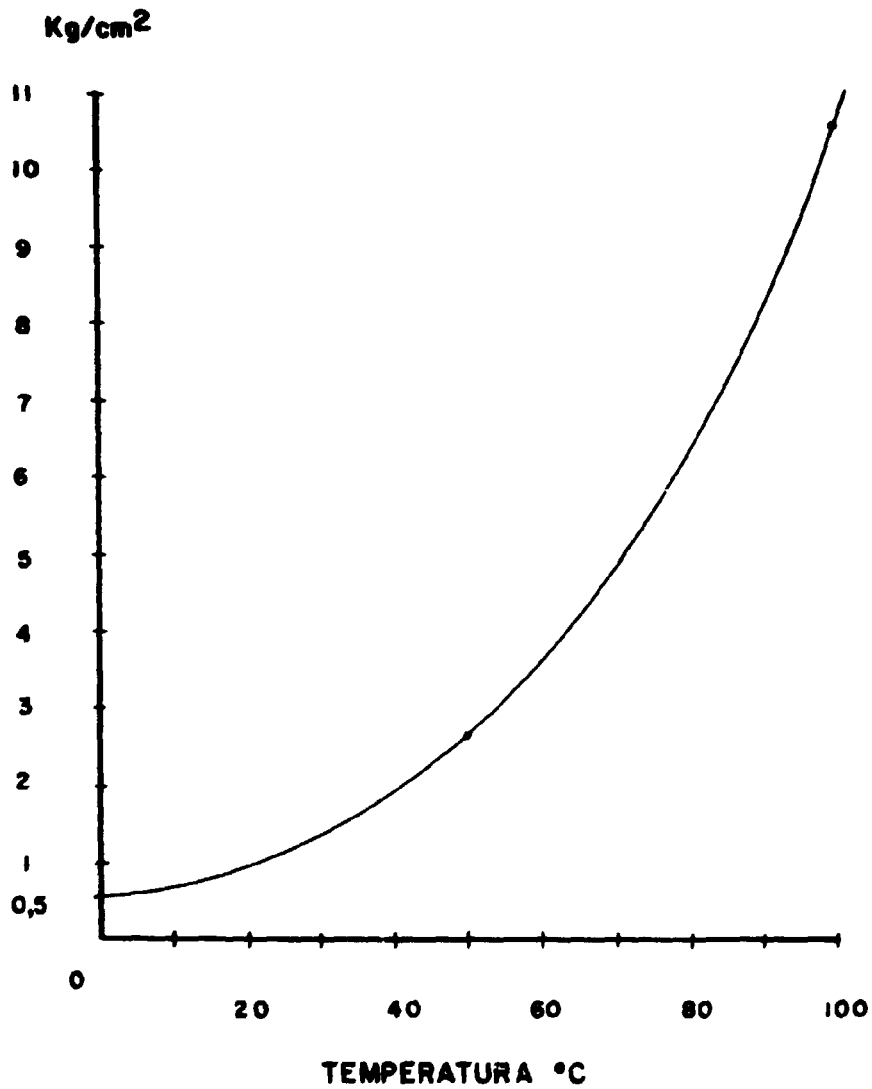


Fig. 7

de funcionamento automático, de acordo com a vazão prevista na programação da operação.

Sob estas condições, o HF é injetado no reator de leito móvel pela parte anterior do módulo MO 1 e pelo MO 3.

12 - Torre de absorção (T-14)

É em aço carbono e de forma cilíndrica, sendo interiormente cheia com pedaços de óxido de cálcio (cal).

Sua finalidade é absorver pequenas quantidades de HF gasoso puro ou em mistura com N_2 , para aliviar pressões nos tanques T-2, T-3 e T-4 quando necessário, ou fazer drenagem e purga das linhas de HF para eventuais operações de manutenção. Periodicamente o óxido de cálcio deve ser substituído.

13 - Parte Operacional

Antes de se proceder à operação da Unidade piloto, os fornos e resistências deverão ser ligados e aquecidos às seguintes temperaturas:

Unid. de aquecimento	Temp. °C	Local do aquecimento	Potência (Kw)
F-1	450	(Reator Horizontal de UF_4)	7,5
F-2	700	(Reator de redução)	7,5
F-3	450	(Reator vertical de UF_4)	7,5
F-4	150	(vaporizador)	1,0
F-5	220	(despolimerizador)	4,0
F-6	350	(pré-aquecedor de HF do M.F-1)	2,0
F-7	350	(pré-aquecedor de HF do HT 2)	2,0
R-2	400	MO-2	1,0
R-4 A	400	Base MO-2	0,5
R-4 B	400	MO-1	0,5
R-5	400	T-8	0,5
R-6	300	MO-5	0,5
R-7	200	MO-5	0,25

Supondo todo o sistema em equilíbrio térmico, procede-se como segue:

13.1 - Entrada de NH_3

Regula-se o instrumento FRC-4 (controle de NH_3) no painel, para a vazão desejada de acordo com a programação. Liga-se a válvula solenóide no painel, correspondente ao circuito geral deste gás, e o reator começa a redução em seu módulo MO-7, aquecido pelo forno F-2

A temperatura, inicialmente a $700^\circ C$ pela ação do F-2, tende a subir um pouco pela

exotermia da reação. Entretanto, se esse aumento se acentuar, tendendo a passar dos 750°C, é conveniente aumentar um pouco a vazão do NH_3 , cuja dissociação, absorvendo calor (reação endotérmica), tende a reduzir a temperatura. A vazão total do NH_3 para uma temperatura sob controle, é da ordem de 15% além do valor teórico.

O uso simultâneo de nitrogênio também pode ser indicado, sem nenhum inconveniente.

13.2 Entrada de HF no Reator

Através o comando das válvulas FCV-1 e FCV-2 (no painel), faz-se circular o HF pelos pré-aquecedores HT-1 e HT-2, ou somente pelo HT-2 quando a injeção de HF for feita somente pelo módulo horizontal (MO-1). Neste caso, somente a válvula FCV-1 será acionada, passando por ela a totalidade do HF a ser usada na operação. Quando se operam as duas válvulas, apenas 1/3 do HF segue pela válvula FCV-2 e os 2/3 restantes pela FCV-1.

O HF ao entrar no reator provoca um aumento de temperatura nos módulos de fluoridretação MO-1 (horizontal) e MO-3 (vertical) o que é natural, dada a natureza exotérmica da reação. Pode-se injetar um pouco de nitrogênio (N_2) para corrigir a temperatura se for necessário. Esta não deve passar dos 550°C. Para isso devem ser consultados os gráficos, seguidamente, operados pelos instrumentos registradores de temperatura TR-I e TR-II, instalados no painel.

Simultaneamente com as operações acima, liga-se, no interior da cabine do reator, o comando do motorredutor. Aí começa a funcionar o transportador na tarefa de extrair o UF_6 produzido na operação anterior dando início a dinâmica do processo com seus tempos de residência em cada módulo, seguindo a cinética pré-estabelecida pela programação.

Com o decorrer da operação, vai se formando vapor d'água na fluoridretação e redução. O vapor d'água formado na fluoridretação terá que atravessar todo o reator, no sentido vertical, para ser eliminado pela parte superior, por um dispositivo montado para esse fim. Portanto, é conveniente que em todo o seu trajeto não haja temperaturas inferiores a 150°C, para evitar condensação. O único local que poderia apresentar tal risco é o situado no módulo 5 (MO-5). Este módulo se acha situado logo abaixo do MO-6, por onde penetra o NH_3 . Este, por dissociação, fornece o hidrogênio necessário à redução do UO_2 , que penetra pelo módulo MO-8.

Como já se mencionou, a dissociação do NH_3 é acompanhada por descenso de temperatura, portanto, o UO_2 formado, à saída do MO-7 sofre um resfriamento. A temperatura acusada pelo registrador, na base do MO-7 é da ordem de 400°C. O UO_2 , entretanto, continua sua marcha para baixo, lentamente, dissipando calor pelos módulos MO-6 e MO-5, a tal ponto que essa temperatura, no terço final deste módulo desce a 75-80°C. Desta forma teríamos condensação certa do vapor d'água produzido nos MO-3 e MO-1, o que deve ser evitado.

Para corrigir tal situação e garantir a absorção do HF excedente, foi colocado um aquecimento elétrico naquele local (R-6), de modo a manter a temperatura em torno dos 300°C, internamente.

13.3 Condensação de Vapor

Os vapores d'água das duas reações (fluoridretação e redução) acompanhados de algum

nitrogênio e hidrogênio, se dirigem para o topo do reator saindo pelo alimentador de UO_3 , (T-8). Lateralmente há uma saída, como pode ser observado pelo desenho 10, que leva a um pequeno ciclone onde se faz a separação de eventuais partículas em suspensão, estas caindo no T-11. Os gases saem pela parte superior penetrando no condensador C-1, no qual circula água para resfriamento, o condensado sendo recolhido no tanque T-7. O segundo condensador C-2, também resfriado a água, completa a condensação. Os gases incondensáveis, são aspirados por um pequeno exaustor.

NH_3 ANIDRO
CURVA DE TENSÃO DE VAPOR
TEMP. DE PASSAG. AO ESTADO DE VAPOR: $-33^{\circ} 4 C$

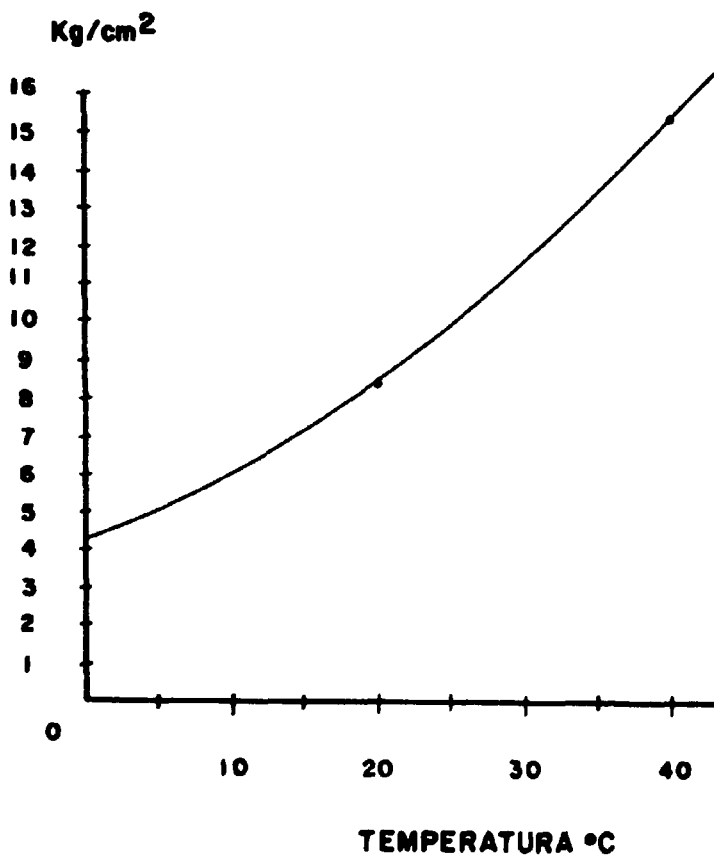


Fig. 8

Tabela - I

Especificações Técnicas do Processo

Módulo	ESPECIFICAÇÕES				PRODUÇÃO DE 5 kg U/hora (= 6,6 kg UF ₄ /h)			
	Comp. ^o (dm)	Vol. útil (dm ³)	U (kg/dm ³)	U (kg)	Tempo de resid. (min.)	Veloc. (cm/h)	Potência instalada (Kw)	Potência Consum. (Kw)
Redução (MO-7)	8	4,0	1,2	4,8	57	84,0	7,5	4,0
Abs. de HF (MO-5)	10	8,7	1,4	12,0	144	41,7	0,5	0,4
Fluoridret. (V) (MO-3)	13	24,2	1,4	33,8	406	193,2	7,5	3,5
+ MO-2 (H) (MO-1)	10	4,0	1,3	5,2	62	96,6	7,5	3,5
	41 (= 410 cm)	35,9		49,0	668' (≅ 11h08)			
$\text{Velocidade linear (média)} = \frac{410}{668} = 0,61 \text{ cm/min.}$ ou 0,36 m/h								

Tabela - II

Especificações de Interesse dos Produtos que Intervêm na transformação do UO₃ a UF₄ (4)

Produto	Massa Molecular	% U	% O	% F	Ponto de Fusão °C	Ponto de ebulição °C	Temperatura de Decomp. °C
UO ₃	286,07	83,2	16,72	-	-	-	450
U ₃ O ₈	842,21	84,8	15,20	-	-	-	1450
UO ₂	270,07	88,2	11,83	-	2800	-	-
UF ₄	314,07	75,8	-	24,2	960	-	-
UO ₂ F ₂	308,07	77,4	10,4	12,3	-	-	> 300
NH ₃	17,032	-	-	-	-	-33,4	-
HF	20,008	-	-	96	-	19,4	-
H ₂ O	18,016	-	89	-	-	100	-
H ₂	2,016	-	-	-	-	-	-
N ₂	28,016	-	-	-	-	-	-

14 - Painel de Controle

A fim de facilitar o controle das operações na Unidade Piloto de UF_a, foi construído um painel medindo 2,00 x 2,20 m de modo a abrigar os instrumentos considerados indispensáveis e que são os seguintes: (fig. 2 e 9).

7 Controladores de temperatura dos fornos

1 Indicador Controlador Registrador de fluxo de gás amônia (NH₃) (FRC 4)

2 Registradores de temperaturas, com 12 pontos de registro cada (TR 1 e TR 2)

1 Registrador de temperatura, pressão e vazão do HF que se dirige ao despolimerizador (HFR-1)

2 Registradores de vazão de HF na entrada dos pré-aquecedores HT 1 e HT-2 (HFR-2)

1 Conjunto de 3 instrumentos (HFV 1/2/3). A vazão do HF por estes 3 instrumentos é sobre a válvula PCV-1, situada entre o vaporizador (T-3) e o despolimerizador (T-4). Por prévio ajuste, o HFV-1 regula a passagem total do HF pela válvula. O HFV-2 é para o mesmo controle, porém manual. E o HFV-3 opera somente no caso de acontecer falhas em qualquer dos reguladores precedentes.

1 Conjunto de 2 instrumentos: (VHT 1/2). Como se sabe, o HF vindo do despolimerizador deve passar por 2 pré-aquecedores antes de ser injetado no reator. Estes 2 pré-aquecedores estão em circuitos diferentes: um, que passa pelo pré-aquecedor HT-1, vai à base do reator vertical e transporta apenas 1/3 do gás total e o outro o HT-2 vai à parte posterior do reator horizontal, levando os 2/3 da carga de HF. Antes de cada pré-aquecedor está uma válvula pneumática(PCV 1) no pré-aquecedor HT 2 (Forno 7), e PCV 2, no pré-aquecedor HT 1 (Forno 6)

Então, os instrumentos VHT 1/2 controlarão as vazões daquelas válvulas, cuja exatidão é fundamental, porque refere-se à passagem de HF previamente calculado para o processo. Essas vazões são registradas pelo HFR-2.

1 Indicador da pressão do cilindro de nitrogênio (PN₂)

1 Indicador da pressão do cilindro de NH₃ (PNH₃)

14.1 - Detecção de HF

É um instrumento que se destina a dar alarme sempre que o teor de HF gasoso, no ar, exceda de 3 ppm. Para isso ele dispõe de 3 tomadas de ar distribuídos em locais apropriados.

O alarme é dado por uma luz vermelha à esquerda do instrumento, pelo deslocamento da agulha do indicador que invade o setor vermelho e pelo soar de uma cigarra elétrica.

14.2 - Alarmes

Para maior segurança nas operações, o painel dispõe de 10 quadrinhos luminosos situados na parte superior, cada qual se acendendo e fazendo soar uma cigarra quando forem ultrapassados os parâmetros de segurança ao funcionamento de determinada operação. Cada quadrinho identifica o circuito onde está localizada a falha.

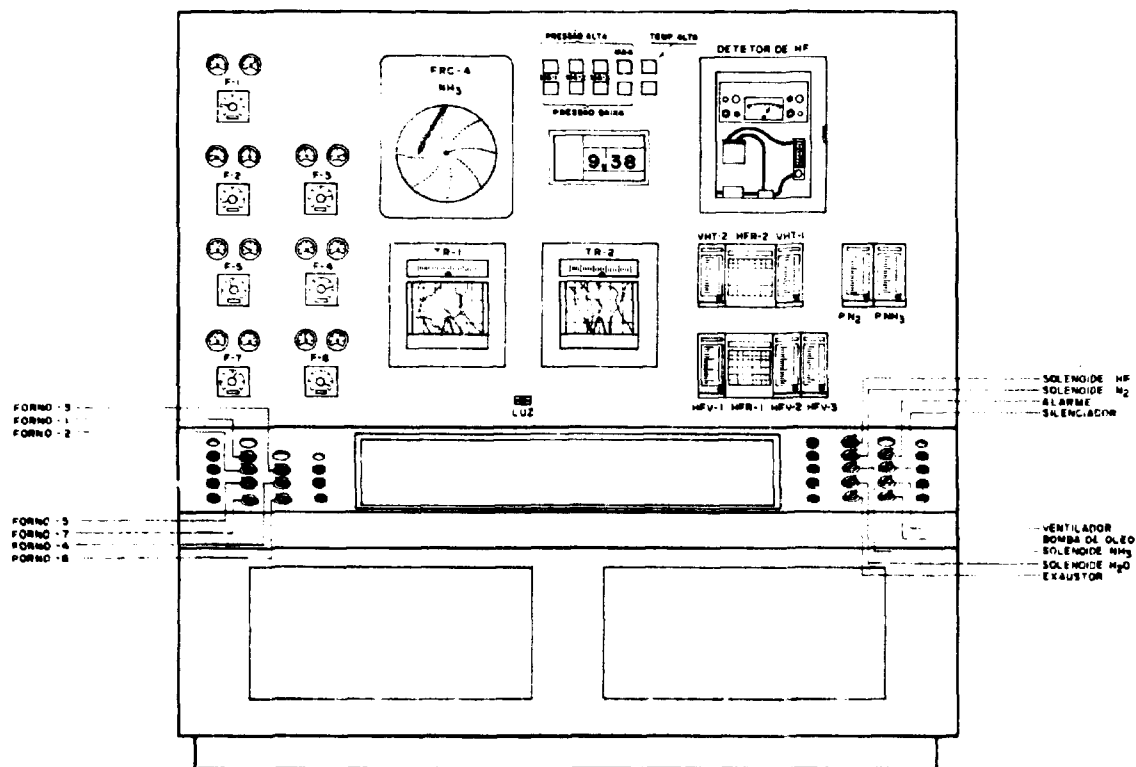


FIG. 9
 ——— PAINEL DE CONTROLE DA UNIDADE DE UF₄

Cr\$ 0,75

Fornos	Cons. Kwh
F - 1 Fluoridreção horizontal	3,5
F - 2 Redução	4,0
F - 3 Fluoridreção vertical	3,5
F - 4 Vaporizador	0,6
F - 5 Despolimerizador	1,8
F - 6 Pré-aquecedor HF	
F - 7 Pré-aquecedor HF	1,4
R - 4 1 Kw	0,8
R - 4-A/B	
R - 5 1,5 Kw	<u>1,1</u>
	16,7 Kwh

Força

1 motor 1/2 CV (óleo)
(funcionando contínuo) = 0,1 Kwh/kgU 0,1

Iluminação	<u>3,0</u>
	19,8 Kwh

Exaustores	Potência	
Ex. nº 1	(1/3 CV)	
Ex. nº 2	(3/4 CV)	1,7 Kwh
Ex. nºs 3-4	15 CV cada (30 CV)	
Insufladores de ar nº 1	(15 CV)	20,0 Kwh
Insufladores de ar nº 2	(15 CV)	<u>41,5 Kwh</u>

Preço do kWh, industrial \cong Cr\$ 0,30

Custo = 41,5 x 0,30 = Cr\$ 12,45

Produção UF₆ /h = 5 kg (= 3,8 kg U) ou

Cr\$ 12,45
3,8

Cr\$ 3,30/kg U
Cr\$ 4.05/kg U

15.3 - Manutenção

Em uma planta piloto, as despesas de manutenção são elevadas em função de sua própria natureza. No caso presente, em que o principal reagente (gás fluorídrico) é altamente agressivo sob o ponto de vista químico, as despesas de manutenção são majoradas pelos efeitos de corrosão ocorridos nas linhas, válvulas, conexões, tanques, instrumentos etc, que operam com o HF. Tais efeitos se acentuam quando as operações são conduzidas de forma semi-contínua, pois com as paradas mais ou menos prolongadas as condições físicas do meio se modificam, criando

oportunidades maiores para ação da corrosão, principalmente pela condensação da umidade. Nas tubulações de aço carbono, internamente, pela passagem do HF quente, há a formação de uma delgada película de óxido de ferro protetora mas que, por resfriamento, se controi, parte-se e se deposita no leito da tubulação provocando entupimento. Com a continuidade, as tubulações se afastam das especificações e as válvulas começam a apresentar vazamentos, falhas no fechamento, etc, o que obriga a substituição prematura dos componentes, onerando os custos.

Para uma produção de 500 kg de UF₄, as despesas com material de manutenção, dentro das condições acima, foi a seguinte:

Recondicionamento de soldas	Cr\$ 500,00
Material de reposição	Cr\$2.000,00
	Cr\$2.500,00

$$\text{Dividido pela produção de 500 kg de UF}_4 = \frac{2.500,00}{500} = \text{Cr\$ } 5,00/\text{kg U}$$

15.4 - Material de Proteção Individual

Considerando a alta periculosidade do HF à pessoa humana, precauções especiais foram tomadas com referência à proteção do pessoal que opera com a unidade piloto. Tais cuidados são bastante reduzidos em uma usina de produção onde o processo já é um problema resolvido com seus circuitos bem definidos. Entretanto, o mesmo não se dá com uma planta piloto, onde tudo está sob experiência e observação, inclusive tipo de materiais empregados na instalação. Neste caso, todo o pessoal que permanece no recinto da usina piloto, e em particular a equipe de manutenção, deve estar sempre munido de capacete, óculos apropriados, luvas, botas, etc, sempre atentos a qualquer eventualidade.

Nestas condições, há uma despesa suplementar com material de proteção, o que não ocorre, como já foi dito, nas usinas de produção.

Despesa estimada com material de proteção = Cr.\$ 500,00

$$\text{ou } \frac{500,00}{500} = \text{Cr\$ } 1,00/\text{kg U}$$

15.5 - Embalagem

Sacos plásticos (1 p/20 kg UF₄ ou 15,2 kg U

$$\text{custo 1 saco} = \text{Cr\$ } 3,00 \text{ ou } \frac{300}{15,2} \cong 0,20 \text{ Cr\$}/\text{kg U}$$

Barricas - 1 barrica p/20 kg UF₄ ou 15,2 kg U

$$\text{custo - 1 barrica} = \text{Cr\$ } 8,00 \text{ ou } \frac{8,00}{15,2} = 0,525 \text{ Cr\$}/\text{kg U}$$

Rotulo, cola, etc. = Cr\$ 0,05/kg U

$$\text{Total} = 0,20 + 0,525 + 0,05 \cong \underline{\underline{\text{Cr\$ } 0,80/\text{kg U}}}$$

15.6 Resumo: (Custo por kg de Urânio)

Computando-se todas as despesas diretas (reagentes, material de manutenção, embalagem, eletricidade) e estimando-se as despesas com proteção do pessoal, etc, tem-se o seguinte quadro:

Despesas na Obtenção de UF_4

Reagentes	Cr\$ 3,55	
Energia elétrica	Cr\$ 4,05	
Despesa com manutenção	Cr\$ 5,00	
Material de proteção	Cr\$ 1,00	
Embalagem	Cr\$ 0,80	Cr\$ 14,40/kg U

Obs. - Este custo de Cr\$ 14,40/kg U é somente para a transformação do Diuranato de Amônio puro em tetrafluoreto de urânio. Neste custo não estão incluídos a mão de obra, encargos sociais, depreciação das instalações, nem o próprio preço do urânio.

16 - Conclusão

As operações realizadas possibilitaram uma avaliação do equipamento instalado e do processo utilizado, os quais se comportaram satisfatoriamente, quer no plano econômico como no tecnológico. Evidentemente, apesar da simplicidade do equipamento e da racionalidade do processo, há sempre os problemas a eles inerentes, neste caso acrescidos pela agressividade química do gás fluorídrico.

Os primeiros 500 kg de UF_4 serviram realmente para assimilação do processo e adaptação ao equipamento. Embora muita coisa pudesse ser extraída da literatura, o que estava oculto nas entrelinhas teve que ser esclarecido no decorrer das operações.

Considerando a relativamente baixa temperatura da fluoridreção usada neste processo, em decorrência da alta reatividade do UO_2 no processo de redução por hidrogênio, as impurezas provenientes do material do reator e que poderiam afetar a qualidade do UF_4 final são baixas, conforme vemos em seguida:

Fe	14 ppm
Cu	10 ppm
Ni	12 ppm
Cr	3 ppm

Quanto à formação do fluoreto de urânio e o UO_2 não convertido, que nas operações iniciais chegaram a alcançar 14% e 9% respectivamente, foram reduzidos a valores menores que 3% ($UO_2 + UO_2F_2$)

Sob o ponto de vista econômico o processo mostrou-se bastante eficiente, pois o excesso de HF utilizado sobre o valor teórico não passou de 7.5% sendo ele próprio também absorvido, o que significa perda zero para este tipo de reagente.

O gás amônia (NH_3) usado com pouco excesso (em torno de 15%), também mostrou-se

econômico, além do que, é um material de baixo custo. Seu pequeno consumo na reação de redução (cerca de 55 g/kg U) dos quais 47,5 g são consumidos na reação e apenas 7,5 g/kg U são inaproveitados, não compensa, economicamente, uma instalação de recuperação.

Desta forma, o custo de transformação do UO_3 a UF_4 torna-se baixo, em face da simplicidade do equipamento, sendo dispensável qualquer dispositivo de condensação do HF para posterior aproveitamento.

17 AGRADECIMENTOS

Ao término deste Relatório cumpro o grato dever de agradecer:

Ao Sr. Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni, Diretor Superintendente do IEA, pelos meios postos a nossa disposição para o cumprimento desta missão.

Ao Sr. Dr. Alcídio Abrão, Coordenador da Coordenadoria de Engenharia Química pela colaboração sempre eficiente

A toda equipe de operação e de manutenção da unidade piloto do UF₄, especialmente os Srs. Amado T. de Andrade, Fuad Souza Curi e D. Augusta Viana da Silva.

18 ABSTRACT

A UF₄ pilot plant, in operation at IEA using the moving bed process is reported. UO₃ obtained from the thermal decomposition of ADU is used as a starting material in this pilot plant. The type of equipment and the process are both described. Ammonia gas (NH₃) was used in the reduction operation and anhydrous hydrofluoric acid (HF) in the hydrofluorination step.

19 RESUME

Dans ce rapport on présente l'Atelier Pilote de tétrafluorure d'uranium qui utilise le procédé lit coulant en continu. Le procédé utilise le trioxyde d'uranium (UO₃) en provenance de la décomposition thermique du diuranate d'ammonium. On peut voir l'appareillage utilisé et le procédé dans lequel sont employées l'ammoniac gazeux (NH₃) pour l'opération de réduction et l'acide fluorhydrique anhydre (HF) dans la fluoruration.

20 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ARNOLD, D. S. et alii. A moving bed reactor for the production of uranium tetrafluoride. In: UNITED NATIONS, New York. *Proceedings of the second international conference on the peaceful uses of atomic energy, held in Geneva, 1 September-13 September 1958*, v. 4: Production of nuclear materials and isotopes. Geneva, 1958 p. 139-52.
2. BRIL, S. Oxidos cerâmicos. *Selecta chim.*, São Paulo, **20**:19-88, 1961
3. DECROP, J. et alii. Improvement in the purification of uranium compounds and in the production of uranium metal at the Bouchet Factory. In: UNITED NATIONS, New York. *Proceedings of the second international conference on the peaceful uses of atomic energy, held in Geneva, 1 September-13 September 1958*, v.4: Production of nuclear materials and isotopes. Geneva, 1958 p. 10-5
4. DELANGE, M. et alii. Quelques aspects particuliers des activités de l'usine de production d'uranium du Centre du Bouchet. *Bull. Inf. scient. tech. Comm. Energy atom.*, Paris, (80):11-56, Fév. 1964.
5. FRANÇA JR., J.M. *Relatório interno de viagem, apresentado à Superintendência do Instituto de Energia Atômica*. São Paulo, Nov. 1973. Datilografado.
6. GELIN, R. et alii. Refining of uranium concentrate and production of uranium oxide and metal. In: UNITED NATIONS, New York. *Proceedings of the second international conference on the peaceful uses of atomic energy, held in Geneva, 1 September-13 September 1958*, v.4: Production of nuclear materials and isotopes. Geneva, 1958 p. 36-9.

- 7 HAEGI, W et alii Réalisations industrielles pour la fabrication de tétrafluorure d'uranium par le procédé français de "réduction fluoruration" en "lit coulant" (four L. C). *Energie nucl.* Paris, **10**(3): 152-9, 1968
- 8 HARRINGTON, C. D. & RUEHLE, A. E., eds *Uranium production technology* Princeton Van Nostrand, 1959
- 9 HUESTON, F. H. Nuclear grade uranium tetrafluoride by the moving bed process *Can J chem Engng* Ottawa, **38**: 29-32, 1960
- 10 LAWROSKI, S. et alii. Production of refined UF_6 from ore concentrates by fluidization and fractional distillation techniques. In: UNITED NATIONS, New York *Proceedings of the second international conference on the peaceful uses of atomic energy, held in Geneva, 1 September - 13 September 1958*, v.4: Production of nuclear materials and isotopes. Geneva, 1958. p.44-57.
- 11 MELVANIN, F. W. Canadian development work with moving bed reactors for reduction of uranium trioxide and hydrofluorination to uranium tetrafluoride for subsequent production of metal. In: UNITED NATIONS, New York. *Proceedings of the second international conference on the peaceful uses of atomic energy, held in Geneva, 1 September - 13 September 1958*, v.4: Production of nuclear materials and isotopes. Geneva, 1958. p.133-8.
- 12 MOORE, J. E. Moving bed reactor studies: a literature survey concerning *the one step production of UF_4* . Oak Ridge, Oak Ridge National Laboratory, 1954. (ORNL-54 12-169)
- 13 PASCAL, P. *Nouveau traité de chimie minérale*, v.15: Uranium et transuraniens, pt. I. Paris, Masson, 1960. p.195-8.
- 14 ROGAN, H. Production scale processes and plants in the United Kingdom: the conversion of uranium ore concentrates to nuclear grade uranium hexafluoride and to enriched uranium dioxide. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. *Facilities and technology needed for nuclear fuel manufacture: proceedings*. Vienna, 1973 p.53-61.
- 15 SAUTÉRON, J. Les combustibles nucléaires. Paris, Hermann, 1965
- 16 SMILEY, S. H. & BRATER, D. C. The development of a high capacity continuous process for the preparation of uranium hexafluoride from uranium oxides and ore concentrates. In: UNITED NATIONS, New York. *Proceedings of the second international conference on the peaceful uses atomic energy, held in Geneva, 1 September - 13 September 1958*, v.4: Production of nuclear materials and isotopes. Geneva, 1958. p.153-64.
- 17 WIRTHS, G. & ZIEHL, L. Special problems connected with the production of uranium metal and uranium compounds. In: UNITED NATIONS, New York. *Proceedings of the second international conference on the peaceful uses of atomic energy held in Geneva, 1 September - 13 September 1958*, v.4: Production of nuclear materials and isotopes. Geneva, 1958 p.16-21.

