

EVALUACIÓN TÉCNICA DEL MÉTODO DE OBTENCIÓN DE POLVOS DE UO_2 GRADO CERÁMICO POR DESNITRACIÓN DIRECTA USANDO MICROONDAS

Lorenzo V.J.¹, Marchi D. E.¹, Menghini J. E.¹

¹Comisión Nacional de Energía Atómica / Av. del Libertador
1429 Buenos Aires-República Argentina.

Contacto: demarchi@cnea.gov.ar

RESUMEN

El método de obtención de polvos de UO_2 grado cerámico por desnitración directa usando microondas ha sido estudiado y desarrollado a escala de laboratorio. Se hallaron las condiciones que permiten obtener polvos aptos para la fabricación de pastillas combustibles dentro de las especificaciones requeridas, sin necesidad de someterlos a tratamientos mecánicos previos a su prensado.

En este trabajo se presenta el equipamiento utilizado en el proceso, se hace una evaluación tanto del consumo requerido como de la generación de residuos, y se describen las características del producto obtenido así como las condiciones para su elaboración.

Los resultados demuestran que esta vía permite reducir el volumen de residuos líquidos generados a partir de la reutilización de parte de ellos y simplifica su tratamiento para su disposición final, lo cual, sumado a sus ventajas operativas, hacen que el mismo resulte atractivo desde el punto de vista económico.

INTRODUCCIÓN

Con el objetivo de estudiar procesos alternativos para la obtención de óxidos mixtos de uranio y plutonio, se encaró en la división Tecnología del Plutonio, desde hace varios años, el desarrollo del método conocido como MWD (microwave denitration), consistente en la desnitración de soluciones nítricas usando un horno a microondas. Como fase previa, se realizó la puesta a punto del método con uranio solamente.

La potencial simplicidad y las ventajas de costo que surgen de la aplicación de la desnitración térmica es bien conocida.¹ Sin embargo, el polvo de UO_3 obtenido de esta forma no presenta las características adecuadas para la fabricación de pastillas combustibles. Otros métodos como el MDD (Modified Direct Denitration) o el MDR (Modified Direct Route) permiten, por medio del agregado de una sal de amonio, obtener un polvo de UO_3 con el cual se pueden fabricar pastillas sinterizadas de densidad adecuada; pero para lograr ésto se requiere una etapa de granulado del UO_2 previa al prensado.^{2,3}

La posibilidad de utilizar hornos a microondas para realizar la desnitración, permitió obtener polvos de buena calidad, conservando las ventajas referidas a la operatividad y costos de fabricación, con respecto a otras vías de obtención. Sin embargo, y,

como ocurre con otros procesos alternativos que se aplican en el mundo, se hace necesaria una etapa de tratamiento mecánico (molienda) del polvo de UO_2 obtenido, para hacer posible la fabricación de pastillas dentro de los requerimientos exigidos.^{4,5} Dicha etapa trae aparejadas ciertas dificultades que van en detrimento de la simplicidad del proceso con un aumento en la generación de residuos y en el costo global.

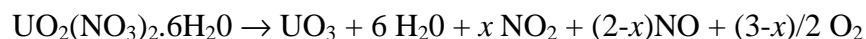
El desarrollo realizado ha permitido suprimir la etapa de tratamiento mecánico, evitando así las dificultades apuntadas.⁶

Este trabajo documenta el proceso de producción de UO_3 a escala de laboratorio por esta vía. Para ello se presenta el equipamiento necesario para llevarlo a cabo, se hace una evaluación del consumo requerido y de la generación de residuos, y se describen las condiciones en que debe desarrollarse el proceso para hacer del UO_3 un precursor apto para la fabricación de pastillas sinterizadas dentro de las especificaciones requeridas.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

1- Físico-Química del Proceso de Desnitración

Con el calentamiento de la solución se produce la destilación del agua de la solución y luego del azeótropo $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$. De esta forma, la solución se concentra, adquiriendo una coloración amarilla intensa y una consistencia siruposa. En el rango de temperatura de 300-400 °C se produce la solidificación de la solución hirviente y la subsecuente descomposición de la sal formada $[(\text{NO}_3)_2\text{UO}_2]$ con eliminación de vapores nitrosos. El sólido formado presenta el aspecto de una esponja. La reacción de desnitración es la siguiente:



2- Equipamiento

El equipamiento utilizado (Figura 1) consiste de un horno, un vaso reactor, un refrigerante, un balón colector, un sistema de retención de gases, un vacuómetro, una válvula aguja y una bomba de vacío. El horno (convencional de cocina), con un magnetrón de 650 watts y un consumo total de 1,1 Kw, fue adaptado para permitir la evacuación de los gases generados en el reactor.

El reactor, que es de vidrio Pyrex[®] de 500 ml de capacidad, posee un sistema de doble tapa que evita el arrastre de partículas.

El dispositivo requiere de un sistema de retención de gases que puede adquirir distintas configuraciones. En este caso particular, el sistema de retención de gases adoptado, consiste de 6 frascos lavadores de 500 ml de capacidad. Dos de ellos contienen agua (300 ml) y los otros cuatro, NaOH 3M (300 ml).

Una bomba de vacío con motor de 0,25 HP conduce los vapores a través del sistema. El vacío es controlado mediante una válvula aguja y medido con un vacuómetro diferencial.

3- Descripción del proceso

El material de partida es una solución de nitrato de uranilo, en la cual la concentración de uranio es de aproximadamente 270 g/l y la acidez libre (ácido nítrico) 1 M. Se procesan 250 ml de solución por lote de desnitración en el reactor.

La solución se somete a calentamiento durante 40 minutos aproximadamente, produciéndose la destilación y posterior desnitración. La presión se mantiene constante a un valor superior a 570 mmHg. El sólido obtenido consiste en una mezcla de UO_3 (mayoritario), U_3O_8 y $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, y es apto para ser transformado en UO_2 con características adecuadas para la fabricación de pastillas combustibles.

En este proceso se generan 2 tipos de residuos; por un lado, la solución de ácido nítrico colectada en el balón y, por el otro, los líquidos del sistema lavador que han retenido vapores nitrosos solubles en agua y en solución de NaOH.

Para evaluar la aptitud del polvo de UO_3 obtenido, el mismo fue procesado hasta la elaboración (y caracterización) de pastillas sinterizadas.

RESULTADOS

1. Consumos

A los efectos de realizar (en primera aproximación) una evaluación de los insumos requeridos por el proceso de desnitración, se han extrapolado los datos experimentales obtenidos en el laboratorio para la configuración descripta, obteniéndose los siguientes resultados para la producción de 1 kg de UO_2 :

	Consumo
Horno a microondas	9,35 kwh
Bomba de vacío	2,8 kwh
Sistema de retención de gases	1,8 litros de agua y 160 g de NaOH

2. Residuos

La solución de HNO_3 colectada en el balón (250ml de acidez 2,5 M aproximadamente), tiene una concentración de uranio muy baja (del orden de los 10 $\mu\text{g/ml}$), pudiendo ser reutilizada. Así, de contarse con polvo de UO_3 como material de partida para la preparación de soluciones, puede utilizarse nuevamente para la obtención de una solución con las mismas características de concentración y acidez que la de partida. Teóricamente, esto representa un ahorro de aproximadamente 450 ml de ácido nítrico concentrado por cada kg de UO_2 obtenido. Si el material de partida está en la forma de U_3O_8 , es necesario agregar HNO_3 para preparar y ajustar la solución. De todos modos la reutilización de los líquidos colectados representa un ahorro del orden de 520 ml por kg de UO_2 obtenido.

En cuanto al sistema lavador, se puede considerar que el mismo es capaz de retener el 99% de los vapores generados, siendo necesaria la recarga del sistema luego de unas 13 desnitraciones para renovar los líquidos. Si éstos son reunidos en un único recipiente, se encontrará que la solución resultante es prácticamente neutra, de forma tal que sólo es necesario agregar una muy pequeña cantidad de cualquier ácido para completar la neutralización antes de ser considerados como desechos. Estos líquidos no contienen cantidades detectables de actínido.

3. Parámetros de Elaboración y Características de los Productos Obtenidos

Los estudios previos realizados en la División,⁷ demuestran que es posible obtener polvos con las características adecuadas que permiten una buena sinterabilidad de las pastillas compactadas, cuando la presión dentro del recipiente donde se realiza la desnitración se mantiene constante en valores superiores a los 570 mm de Hg. Valores de presión inferiores al rango citado han demostrado un crecimiento en el tamaño medio de partículas del UO_2 obtenido a partir del producto desnitrado en estas condiciones. Ésto, consecuentemente, lleva a una disminución apreciable de la densidad final de las pastillas sinterizadas.

Las Tablas I y II muestran algunos parámetros de los procesos de fabricación y características de los polvos obtenidos.

El producto, de muy buena fluidez es directamente compactado a presiones entre 200 y 300 MPa, obteniéndose densidades superiores al 95% (ver Tabla III). Cabe recordar que los valores especificados de densidad de sinterizado para pastillas de UO_2 destinadas a las centrales de Atucha I y Embalse son 96,3% y 96,7% (con una tolerancia de $\pm 1,4\%$), respectivamente.

El análisis de revelado de grano sobre pastillas de densidad $> 96\%$, demostró que tanto la distribución del tamaño de grano como la de poros son homogéneas. Ver figuras 2 y 3.

4. Rendimiento y capacidad de producción

De acuerdo con lo expresado anteriormente en la sección referida al PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL, y en función del equipamiento disponible actualmente, la capacidad de producción es de aproximadamente 70 g de UO_3 /h.

Por otra parte, los resultados de estudios anteriores muestran que, si bien la densidad de la pastilla sinterizada tiende a disminuir al aumentar la concentración de actínido de la solución de partida, esta disminución no es marcada, por lo que puede mejorarse el rendimiento del proceso elevando la concentración de uranio en la solución hasta valores cercanos a 500 g/l.

Análogamente, como el tiempo que se emplea en destilar la solución es inversamente proporcional a la potencia del horno, se puede aumentar el rendimiento del proceso con un horno de mayor potencia o capacidad.

En base a las consideraciones efectuadas precedentemente, y teniendo en cuenta que se ha adquirido un horno de 2 magnetrones de 2100 W de potencia total, puede estimarse que la producción de polvo pueda ser incrementada hasta valores de 460 g/h de UO_3 . Como referencia debe mencionarse que esta producción es comparable al nivel de escala alcanzado por el método MDR (500 g/h de UO_2),⁸ propuesto en la actualidad para la obtención de UO_2 grado cerámico a partir de uranio recuperado.³

CONCLUSIONES

- El MWD ha sido estudiado y desarrollado a escala de laboratorio hallándose las condiciones que permiten obtener polvos aptos para la fabricación de pastillas combustibles.
- Los polvos desnitrados pueden, a través de tratamientos térmicos o técnicas de fabricación convencionales ser transformados en polvos de UO_2 de buena fluidez, directamente prensables para obtener pastillas de UO_2 de densidad $>96\%$.
- El método permite, a partir de la reutilización de los residuos líquidos generados, reducir el volumen de ellos y simplifica su tratamiento para su disposición final.
- El método no requiere tratamientos mecánicos del polvo de UO_2 para hacerlo prensable y alcanzar buena densidad. Ésto, sumado al tema de los residuos expuesto más arriba, hace que el mismo resulte atractivo desde el punto de vista económico.

REFERENCIAS

1. P. A. Haas, "A comparison of processes for the conversion of uranyl nitrate into ceramic-grade UO_2 ", Nuclear Technology, Vol. 81, 393-406, June 1988.
2. F. G. Kitts, "Pilot-Scale demonstration of the modified direct denitration process to prepare uranium trioxide for fuel fabrication evaluation", ORNL/YM12726 Oak Ridge National Laboratory, April 1994.
3. H. Kwon, J. Davison, G. Marsh, "A preliminary characterisation of recovered uranium produced by MDR", KAERI/BNFL, Technical Report, July 1997.
4. M. Koizumi, K. Ohtsuka, H. Isagawa, H. Akiyama, A. Todokoro, "Development of a process for the co-conversion of Pu-U nitrate mixed-oxide powder using a microwave heating method", Nuclear Technology, Vol. 61, 55-70, Apr. 1983.
5. B. Palmer, L. Bahen, A. Celli, "Thoria-Urania powders prepared via bulk microwave denitration", Ceramic Bulletin, Vol. 63, No. 8, 1984.
6. D. Marchi, V. Lorenzo, "Study of a microwave heating method for denitration of U-Pu nitrate solutions", International Symposium on MOX Fuel Cycle Technologies for Medium and Long-Term Deployment, IAEA-SM-358-3P, 84-86, Viena (Austria), 1999.

7. D. Marhi, V. Lorenzo, A. Avila, "Procedimiento para la obtención de óxidos metálicos a partir de la desnitración de soluciones nítricas y equipo desnitrador para realizarlo", Solicitud P97 01 03942, Fecha de presentación 29/8/97.
8. Dr. G. Marsh, British Nuclear Fuels Laboratory, comunicación personal 13/4/99.

FIGURAS Y TABLAS

Proceso	Tiempo (horas)	Temperatura (°C)	Atmósfera
Calcinación	2	670	Aire
Reducción	1	670	N ₂ /H ₂ (8%)
Sinterizado	2	1650	Ar/H ₂ (8%)

Tabla I

	Area superficial específica	Tamaño medio de partículas	Relación O/U	Densidad "tap"
Polvo UO ₂	2,2 - 2,4 m ² /g	0,45 - 0,6 μm	2,04 - 2,08	2,2 - 2,4 g/cm ³

Tabla II

Presión (MPa)	200	250	300
Densidad en verde * ($x_m \pm \sigma$)	53,32 ± 0,30	55,40 ± 0,12	57,42 ± 0,10
Densidad de sinterizado * ($x_m \pm \sigma$)	95,73 ± 0,20	96,31 ± 0,25	97,01 ± 0,31

* Como % de la densidad teórica (10,96 g/cm³)

Tabla III

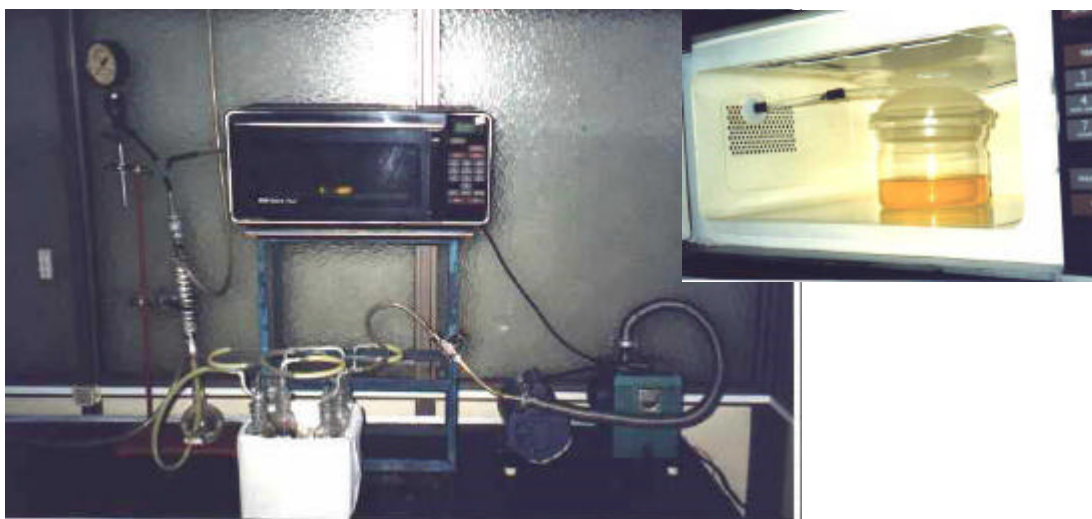


Figura 1.

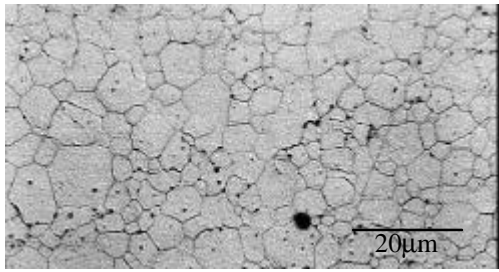


Figura 2.

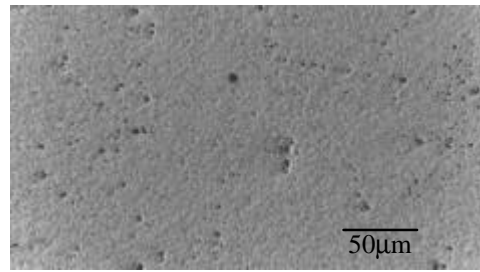


Figura 3.