

DISSOLUÇÃO DE ThO_2 E $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ EM SOLUÇÃO
DE ÁCIDO NÍTRICO E ÁCIDO FLUORÍDRICO
M.J.O. LOPES & S.A.C. FILGUEIRAS
NUCLEBRÁS/CDTN 519

CENTRO DE DESENVOLVIMENTO DA TECNOLOGIA NUCLEAR

CAIXA POSTAL, 1941 - 30.000 - BELO HORIZONTE - BRASIL

EMPRESAS NUCLEARES BRASILEIRAS S.A. - NUCLEBRÁS
CENTRO DE DESENVOLVIMENTO DA TECNOLOGIA NUCLEAR
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA QUÍMICA

DISSOLUÇÃO DE ThO_2 E $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ EM SOLUÇÃO
DE ÁCIDO NÍTRICO E ÁCIDO FLUORÍDRICO
M.J.O. LOPES & S.A.C. FILGUEIRAS
NUCLEBRÁS/CDTN 519

Trabalho apresentado no VI Congresso Brasileiro
de Engenharia Química, Campinas, 15 a 18 de julho
de 1984.

Belo Horizonte

1985

DISSOLUÇÃO DE ThO_2 E $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ EM SOLUÇÃO DE ÁCIDO NÍTRICO E ÁCIDO FLUORÍDRICO

por

M.J.O. LOPES, S.A.C. FILGUEIRAS

RESUMO -- Para o reprocessamento de combustíveis nucleares, o material sólido deve ser solubilizado em uma solução nítrica, adequada à etapa subsequente de extração por solvente. Em combustíveis a base de tório, a dissolução é feita em ácido nítrico concentrado, catalisado por pequena quantidade de fluoreto. Neste trabalho analisa-se a dissolução do combustível, procurando-se definir os principais parâmetros desta etapa. Na parte experimental, primeiramente utilizou-se ThO_2 pulverizado como material a ser dissolvido e o objetivo foi conhecer o papel de cada componente da solução dissolvente na reação. Também foram utilizadas pastilhas de $(\text{Th}, \text{SU})\text{O}_2$, verificando-se o comportamento de dissolução de pastilhas com diferentes propriedades.

INTRODUÇÃO

O reprocessamento é a etapa do ciclo do combustível nuclear que trata da separação e purificação do material irradiado, principalmente livrando-o dos indesejáveis produtos de fissão e possibilitando a sua reutilização em reatores.

As etapas iniciais do reprocessamento, quais sejam desencapamento, dissolução e ajuste da solução de alimentação, reunidas sob a denominação geral de "head-end", têm por objetivo colocar o material nuclear em uma solução adequada às etapas posteriores de recuperação dos materiais de interesse. A dissolução consiste basicamente na solubilização do material nuclear em ácido nítrico concentrado, catalisado ou não. As soluções nítricas são as adequadas à etapa subsequente de extração por solvente, procedimento já consagrado no reprocessamento de combustíveis nucleares.

No caso de combustíveis a base de tório, a dissolução é feita em ácido nítrico e catalisada por pequena quantidade de íons fluoreto. Acrescenta-se ainda o nitrato de alumínio, com o objetivo de complexar o excesso de fluoreto existente no início da reação, diminuindo a corrosão dos equipamentos. A solução dissolvente normalmente utilizada, denominada solução Thorex, tem a seguinte composição: HNO_3 13M, HF 0,05M e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0,10M.

É grande o número de fatores que afetam o sistema $\text{ThO}_2/\text{HNO}_3$ - HF. Os mais importantes são: histórico metalúrgico do material a ser dissolvido, distribuição de tamanho das partículas sólidas, grau de irradiação do combustível, temperatura de dissolução, agitação do meio reagente, composição da solução dissolvente.

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito de um programa de co-
operação em P&D entre Brasil (NUCLEBRÁS) e R.F. Alemanha (Kern-
forschungsanlage Jülich GmbH-KFA, Kraftwerk Union AG-KWU e NUKEM
GmbH) sobre utilização de tório em reatores a água pressurizada.

Teve como objetivo obter informações básicas para a definição de parâmetros da etapa de dissolução no reprocessamento de combustível de óxido misto de tório e urânio. Os testes de laboratório realizados podem ser divididos em 2 partes: na primeira utilizou-se ThO_2 pulverizado como material a ser dissolvido e visou o conhecimento da influência das concentrações dos componentes da solução dissolvente na velocidade da reação. Na segunda utilizou-se pastilhas de $(\text{Th}, 5\text{Zr})\text{O}_2$ e teve por objetivos principais verificar o comportamento de sua dissolução, comparar os resultados para diferentes pastilhas entre si e com dados disponíveis na literatura.

DISSOLUÇÃO DE ThO_2 PULVERIZADO

Montagem e procedimento experimental

Este trabalho é uma introdução ao estudo experimental do processo de dissolução de ThO_2 em HNO_3 -HF. O material empregado nos testes foi ThO_2 finamente dividido (87% menor que 400 mesh), puro, obtido da decomposição térmica do oxalato, pelo aquecimento a 1000°C por 16 horas, em atmosfera redutora (96% argônio + 4% H_2). Análises da sua superfície específica pelo método B.E.T. indicaram um valor médio de $3,04 \text{ m}^2/\text{g}$. Considerou-se que a utilização deste material, apesar de ser diferente do combustível real, possibilitaria a consecução dos objetivos. Segundo Hutton (1975), justifica-se a concentração de esforços no estudo da reação de dissolução do ThO_2 , que é a etapa lenta da reação do $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ com HNO_3 -HF. A maior dificuldade estaria, como se verificou, na comparação dos dados obtidos com os encontrados na literatura.

A montagem utilizada nos testes de dissolução de ThO_2 pulverizado consistia em um balão de 3 bocas de fundo redondo (125 ml), aquecido pelo fundo, ao qual foi acoplado um condensador de refluxo. 50 ml de solução dissolvente eram colocados no balão e levados à ebulição, quando então eram adicionados 10g de óxido de tório.

O acompanhamento da reação foi feito pela retirada de amostras de 1 ml em instantes pré-estabelecidos, usando uma seringa hipodérmica. As amostras eram imediatamente resfriadas em banho de gelo, a fim de se evitar a dissolução do pó em suspensão, centrifugadas e o sobrenadante separado. As análises do teor de tório nas amostras foram feitas pelos métodos de complexometria por EDTA ou de ativação neutrônica, com erros de aproximadamente 5%.

A amostragem introduz uma alteração no sistema reagente, tornando necessária uma correção nos valores das concentrações de Th^{4+} obtidos pela análise química de acompanhamento. Essa correção é feita a partir da segunda amostra, pela expressão seguinte:

$$C_i^* = \frac{1}{V} \left[C_i (V - \sum_{j=1}^{i-1} v_j) + \sum_{j=1}^{i-1} (C_j \cdot v_j) \right] \quad (1)$$

onde

C_i^* = concentração de tório corrigida para amostra i (g/l)

V = volume inicial da solução (l)

C_i = concentração de tório medida na amostra i (g/l)

v_j = volume das amostras anteriores à corrigida i (ℓ)

C_j = concentração de tório medida nas amostras anteriores à corrigida i (g/ℓ).

Esta expressão traz implicitamente duas imprecisões: o volume amostrado não é medido com precisão, já que a solução está em ebulição no momento da amostragem e contém muito sólido em suspensão. Além disso, faz-se apenas uma correção aritmética da concentração do tório, desprezando-se possíveis interferências reais no comportamento do sistema reagente, devido à redução do volume da solução.

A reação era interrompida aos 30 minutos pela adição de água gelada. Em seguida, a solução resultante era filtrada e o resíduo não dissolvido recuperado e calcinado.

O trabalho experimental foi planejado segundo o método fatorial incompleto, como descrito por Box e Behnen (1960). Para o estudo da influência das concentrações de HNO_3 , HF e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ sobre a taxa de dissolução, estabeleceu-se para cada uma dessas variáveis três níveis equidistantes no intervalo desejado, entre os quais se variou a composição inicial da solução dissolvente. Foram selecionados os seguintes níveis:

Variável	Níveis de concentração (mol/ℓ)		
Concentração de HNO_3	9	-	11 - 13
Concentração de HF	0,01	-	0,03 - 0,05
Concentração de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	0	-	0,05 - 0,10

Com os objetivos de facilitar uma comparação com dados disponíveis na literatura e conhecer a curva de dissolução para condições inicialmente não programadas, também foram realizados alguns testes utilizando HNO_3 7M e HF 0,005M.

Análise de resultados

Os resultados dos testes de dissolução de ThO_2 pulverizado são mostrados nas figuras 1 a 4. Observou-se que todas as curvas têm, aproximadamente, uma forma exponencial simples, isto é,

$$X_{\text{Th}} = a \cdot e^{-b/T} \quad (2)$$

onde X_{Th} é a porcentagem de ThO_2 dissolvida e T o tempo de reação, em minutos. As curvas mostradas nas figuras foram ajustadas pelo método dos mínimos quadrados, ponderado segundo o desvio padrão de cada ponto.

Na figura 1 vê-se que a taxa inicial de reação cresce com o aumento da concentração de ácido nítrico. Tomando-se as velocidades iniciais de reação, encontra-se um valor próximo da unidade para a ordem aparente da reação, em relação ao HNO_3 . Quando maior for a concentração de HF, maior será a taxa inicial de reação, no intervalo de 0,005 a 0,05M, como mostra a figura 2. Uma concentração em torno de 0,05M de HF possibilita uma velocidade de reação adequada, em torno da máxima. O íon alumínio tem o efeito geral de reduzir a taxa inicial de reação, embora essa influência seja marcada pela presença dos demais íons em solução, como pode ser visto na figura 3.

Aliás, verificou-se forte interação entre os diversos componentes da solução dissolvente. Assim, na figura 4, vê-se que quanto menor a concentração de ácido fluorídrico, maior será a variação da taxa de reação causada por variações na concentração de HNO_3 . Ou, por outro lado, quanto menor a concentração do ácido nítrico, maior é a influência relativa do HF na taxa de dissolução de óxido de tório. Da figura 3 fica claro que tanto maior a concentração de nitrato de alumínio, maior é a influência relativa do HF.

Poder-se-ia, assim, reduzir a concentração de HNO_3 ou de HF na solução Thorex (HNO_3 13M - HF 0,05M - $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M), mantido o $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ em uma concentração necessária à prevenção da corrosão do equipamento. No entanto, a redução simultânea das concentrações desses dois reagentes leva a taxas de reação muito abaixo das desejadas.

As altas taxas de dissolução encontradas neste trabalho tornam evidente a vantagem em se processar material pulverizado. É verdade que combustíveis nucleares irradiados impoem cuidados de radioproteção no seu manuseio, dificultando a existência de uma etapa de redução de tamanho. Ainda assim, não se pode desprezar as vantagens em se promover um contato sólido-líquido efetivo.

DISSOLUÇÃO DE PASTILHAS DE $(\text{Th}, 5\text{ZU})\text{O}_2$

Montagem é procedimento experimental

As pastilhas de $(\text{Th}, 5\text{ZU})\text{O}_2$ são produzidas por prensagem direta e sinterização de microesferas fabricadas pelo método de gelatinização externa, ou precipitação-gel.

Este é um processo químico úmido, onde gotas de solução mista de nitratos de tório e urânio na proporção desejada, são solidificadas por precipitação com amônia, em um valor de pH bem definido. As gotas são pré-endurecidas ao passar por um espaço cheio de amônia gasosa, continuando o endurecimento em contato com uma solução aquosa de amônia, onde permanecem por algum tempo. Estas gotas assim endurecidas são denominadas microesferas-gel. Seguem-se etapas de lavagem com água e amônia, secagem e calcinação.

A prensabilidade das microesferas é um fator importante na fabricação de pastilhas a serem utilizadas como combustível nuclear, assim como devem obedecer a especificações rigorosas de dimensões e densidade, apresentando tamanho e distribuição adequados de poros, caracterizando uma boa microestrutura.

Após a prensagem, as pastilhas são sinterizadas sob atmosfera de 4% hidrogênio e argônio, em torno de 1600°C.

Com o objetivo de melhorar a microestrutura das pastilhas obtidas, um desenvolvimento foi a inclusão de fuligem (carbono vegetal pulverizado) à solução de alimentação para fabricação de microesferas, que é eliminada em tratamentos térmicos posteriores, proporcionando clara melhoria da microestrutura apresentada.

Nos trabalhos de laboratório foram utilizados três tipos de pastilhas $(\text{Th}, 5\text{ZU})\text{O}_2$, cujas características são apresentadas na tabela abaixo:

Característica	Tipos de pastilha		
	1	2	3
Pressão de compactação (t/cm ²)	6	8	5
Temperatura/tempo de sinterização	1600°C / 3h	1700°C / 2h	1700°C / 0,5h
Densidade (g/cm ³) (% da densidade teórica)	8,3 (83% DT)	9,3 (93% DT)	9,4 (94% DT)
Porosidade: total aberta	17% 95%	variável variável	6,5% 14 - 19%
Dimensões (altura x diâmetro) (mm)	(8,9 - 9,7) x 9,1	(9,6 - 10,2) x 9,6	11,0 x 9,11
Massa (g)	~5	~6,5	~6,5
Microestrutura	não homogênea, do tipo "bronbeer", com poros muito grandes e interligados.	não homogênea, com poros irregulares e disformes	homogênea, com distribuição de poros regular e praticamente sem poros grandes
Adição de fuligem	não	sim	sim

A figura 5 mostra as fotografias que documentam a ceramografia feita nas pastilhas utilizadas neste trabalho.

A montagem utilizada nos testes de dissolução de pastilhas de (Th, 5ZU)O₂ em solução Thorex consta de dois balões de três bocas de 125 ml, aquecidos pelo fundo, cada um ligado a um condensador de refluxo e ambos a um sistema de coleta dos gases nitrosos residuais formados. Nas aberturas restantes podiam ser colocados um termômetro e um tubo para injeção de nitrogênio. A montagem contém um sistema para medida e controle da vazão de N₂. O objetivo de sua injeção no meio ambiente é carrear os gases formados na reação e agitar adicionalmente a solução, mas seu uso foi restrito aos primeiros testes de dissolução, com as pastilhas de pequena densidade.

Para a realização de um teste, uma pastilha era colocada em 25 ml de solução Thorex já em ebulição e, em princípio, dissolvida completamente. A solução resultante era então esfriada e filtrada, sendo o resíduo não dissolvido recuperado por calcinação.

Para facilitar a tomada de amostras para análise química de acompanhamento do processo, depois julgou-se melhor dobrar o volume da solução dissolvente, mantendo em princípio a mesma relação entre a massa de sólido e este volume. Assim, passou-se a tomar duas pastilhas de (Th, 5ZU)O₂ e 50 ml da solução Thorex.

O objetivo geral dos testes de dissolução de pastilhas de (Th, 5ZU)O₂ foi obter o tempo de sua dissolução total, verificando as variações de acordo com a história de fabricação do material. Com as pastilhas fabricadas com a adição de fuligem foi também pesquisado o efeito da relação (massa de sólido/volume de solução), no tempo necessário para se obter uma solução com concentração 1 mol Th/l. Uma aplicação industrial deste estudo é a dissolução utilizando a técnica "heel", que foi simulada em laboratório. As pastilhas são dissolvidas até que a solução-produto alcance 1M em tório. Neste ponto, a reação é paralisada e a massa das pastilhas é reconstituída para a massa inicial, reiniciando-se a dissolução com solu

ção Thorex nova, até que se obtenha novamente 1M em tório.

O acompanhamento do processo de dissolução de pastilhas foi feito de duas maneiras: pela análise química do tório e urânio presente; em amostras de 1 ml, tomadas em instantes pré-estabelecidos e/ou pela determinação da perda de peso do material sólido, após lavado em acetona e em água destilada, e secado. As determinações de urânio e tório foram feitas volumetricamente, o urânio por cerimétrie e o tório por complexometria com EDTA.

Durante a realização dos testes apresentaram-se alguns problemas de caráter prático, dos quais alguns foram resolvidos com a substituição de equipamentos auxiliares, enquanto outros se mantiveram em todo o trabalho. O fato mais importante foi a constatação sistemática de perda de volume da solução devido à evaporação. A medida do volume da solução ao final de cada teste revelou invariavelmente uma perda em torno de 4 ml após 12 horas de reação. É evidente que isso trouxe alguma dificuldade na interpretação dos resultados das análises químicas de acompanhamento: para efeito de avaliação, considerou-se que a perda por evaporação se distribuía uniformemente ao longo de todo o teste.

Análise dos resultados

A figura 6 mostra as curvas de dissolução para os 3 diferentes tipos de pastilhas de $(Th, 5ZU)O_2$ utilizados, em solução Thorex a ebulição. Numa análise geral, vê-se que a taxa inicial de dissolução decresce com o aumento da densidade da pastilha.

As pastilhas com densidade $\sim 8,3 \text{ g/cm}^3$ se dissolvem completamente entre 10 e 14 horas. A incerteza no tempo de dissolução total se explica pelas próprias características do material. As pastilhas com densidade $\sim 9,3 \text{ g/cm}^3$, com uma microestrutura um pouco mais homogênea, se dissolvem totalmente em cerca de 15 horas. Já as pastilhas com densidade $9,4 \text{ g/cm}^3$ levam mais de 50 horas para se dissolver: isso se deve sem dúvida, à sua microestrutura.

As massas dissolvidas nas primeiras 5 horas de reação são 89%, 82% e 44% respectivamente, para cada tipo de pastilha descrito.

A forte dependência dos parâmetros de dissolução de ThO_2 em relação às características físicas do material a ser dissolvido, produto de sua história metalúrgica, é comum à dissolução de óxidos sólidos e tem sido relatada em grande número de trabalhos (4, 6, 7). Foex (1949) mostra que o óxido de tório com uma cristalização mais uniforme, livre de quebras e fissuras, se dissolve mais lentamente, devido à diminuição da superfície total exposta à ação do dissolvente. Acrescenta-se que há uma redução efetiva do número de "centros ativos", que são certos locais na superfície do sólido que apresentam maior afinidade para adsorção das espécies químicas reagentes, de tal forma que a reação ocorre preferencialmente aí.

Uma vez que o tempo para dissolução total das pastilhas em solução Thorex é grande, torna-se necessário procurar procedimentos que permitam otimizar a operação do dissolvedor. Com essa finalidade estudou-se a influência da relação [massa de $(Th, U)O_2$ /volume da solução Thorex] no tempo necessário para se obter uma solução 1M em tório. A figura 7, que sintetiza os testes realizados, mostra que um aumento de 50% nessa relação (2 para 3 pastilhas/

50 ml) possibilita uma redução de ~65% no tempo. Trabalho semelhante foi desenvolvido por Bodewig e Kaiser (1971) que, utilizando microesferas de $(Th, U)O_2$, reduziram em até 90% o tempo necessário para atingir uma concentração de 1M de Th.

Desse modo, foi possível dissolver a massa correspondente a 4 pastilhas de densidade $9,3 \text{ g/cm}^3$ em apenas 10 horas de reação (v. figura 8), enquanto que o tempo necessário para se dissolver essa mesma massa, segundo o procedimento de dissolução completa de 2 pastilhas por vez em 50 ml de solução Thorex, leva ~30 horas.

Para a pastilha de densidade $8,3 \text{ g/cm}^3$ foram feitos testes para se conhecer o efeito da variação de temperatura sobre a velocidade inicial da dissolução, tendo sido determinado o valor de $18,1 \text{ kcal/mol}$ para a energia de ativação da reação em estudo. Valores de 13 a 19 kcal/mol já foram relatados na literatura (3, 5).

A dependência entre a velocidade de dissolução e as propriedades físicas do sólido torna difícil estimar o tempo necessário para que a dissolução de um material particular se complete, sem que se façam testes reais. Pela mesma razão, é praticamente impossível proceder a uma comparação exaustiva entre os muitos dados disponíveis na literatura para a dissolução de ThO_2 e/ou $(Th, U)O_2$ em ácido nítrico - ácido fluorídrico. Dados numéricos e modelos matemáticos devem ser encarados com restrições, sendo utilizados apenas para estabelecer tendências qualitativas.

REFERÊNCIAS

- (1) BODEWIG, F.G. & KAISER, G. (1971), Dissolution of HTGR fuel particles in nitric acid solutions, JÜ1-733-CT, Kernforschungsanlage Jülich, Jülich.
- (2) BOX, G.E.P. & BEHNKEN, D.W. (1960), "Some new three-level designs for the study of quantitative variables", Technometrics, Volume 4, pages 455-75, Design \neq 4
- (3) DYCK, R.W. & TAYLOR, R. (1977), Dissolution of $(Th, U)O_2$ in nitric acid - hydrofluoric acid solutions, AECL-5957, Whiteshell Nuclear Research Establishment, Atomic Energy of Canada Limited, Pinawa, Manitoba.
- (4) FARRELL, M.S. (1959), Dissolution of sintered thoria, AAEC/E 42, Australian Atomic Energy Commission, Sidney.
- (5) FARRELL, M.S. & ISAACS, S.R. (1965), Laboratory development of grind-leach process for the HTGR fuel cycle. Part 1. Dissolution of uranium - thoria fuel particles in nitric acid solutions, AAEC/E 143, Australian Atomic Energy Commission, Sidney.
- (6) FOEX, M.M. (1949), "Étude de l'évolution de la densité apparente des oxydes crus. Application à l'oxyde de thorium", Bulletin de la Société Chimique de France, Volume 16, pages 231 - 7.
- (7) HUTTON, A.E. (1975), Dissolution of HTGR fuel, GA-A-13278, General Atomic Company, San Diego.

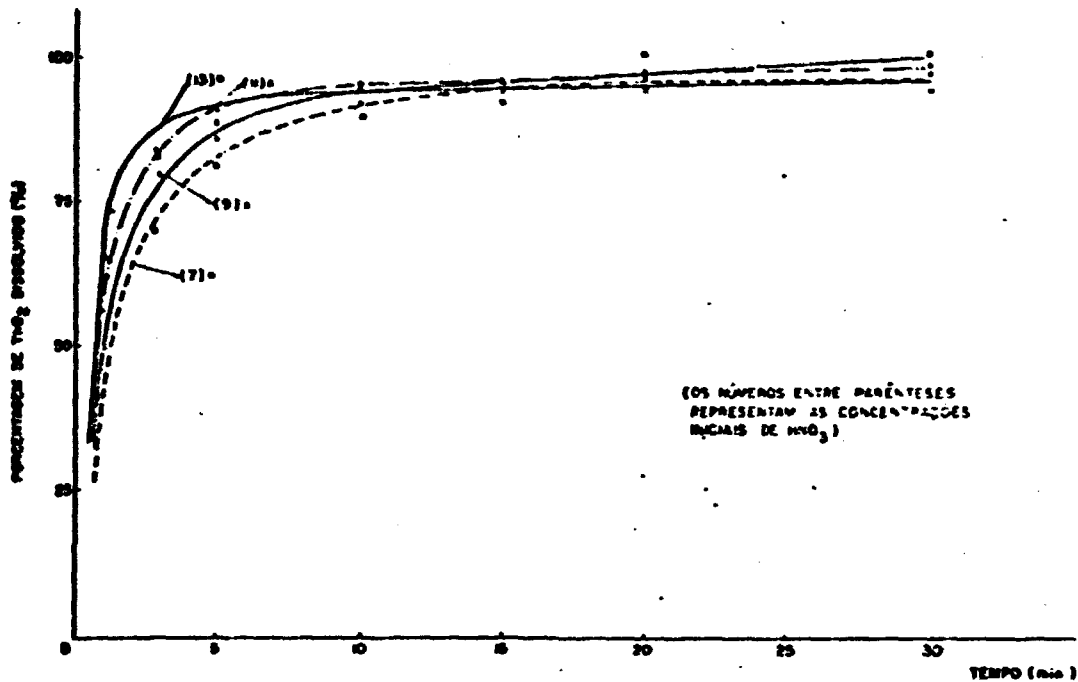


FIGURA 1
 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE HNO₃ NA DISSOLUÇÃO DE ThO₂^{IV}
 -HF: 0,05 M
 -Al(NO₃)₃: 0 M

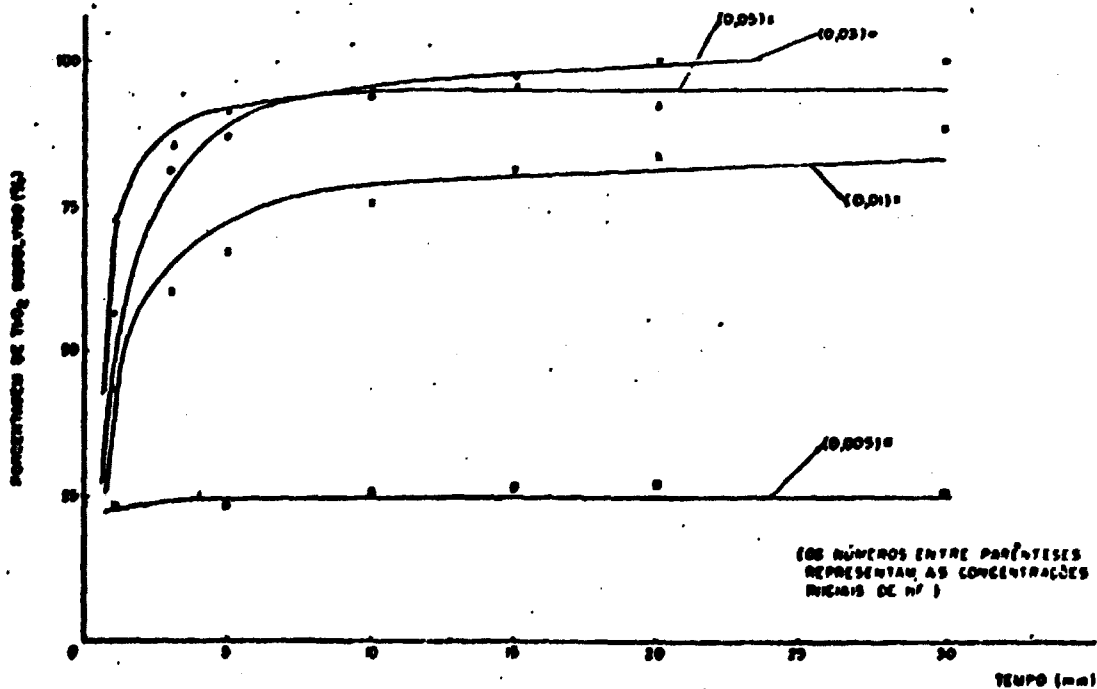
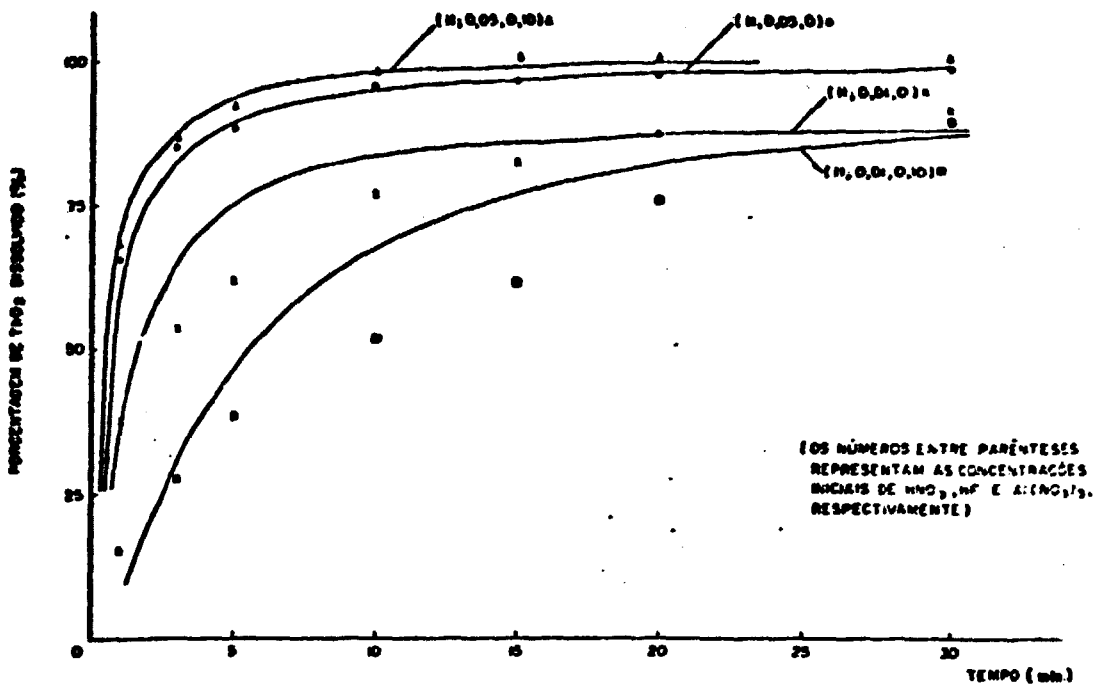
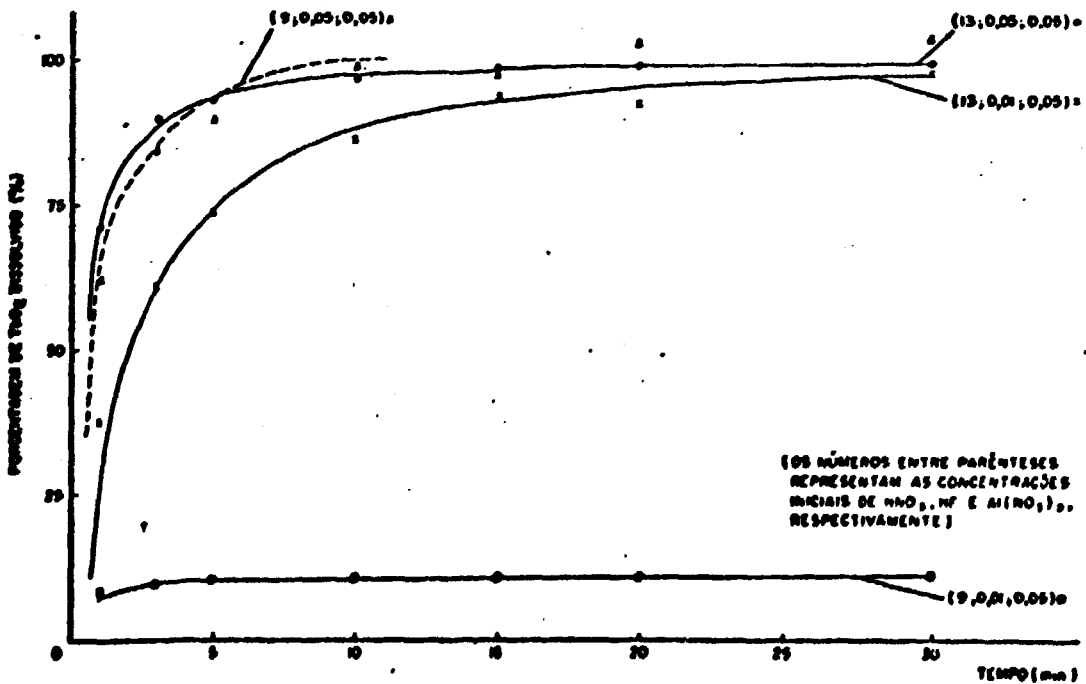


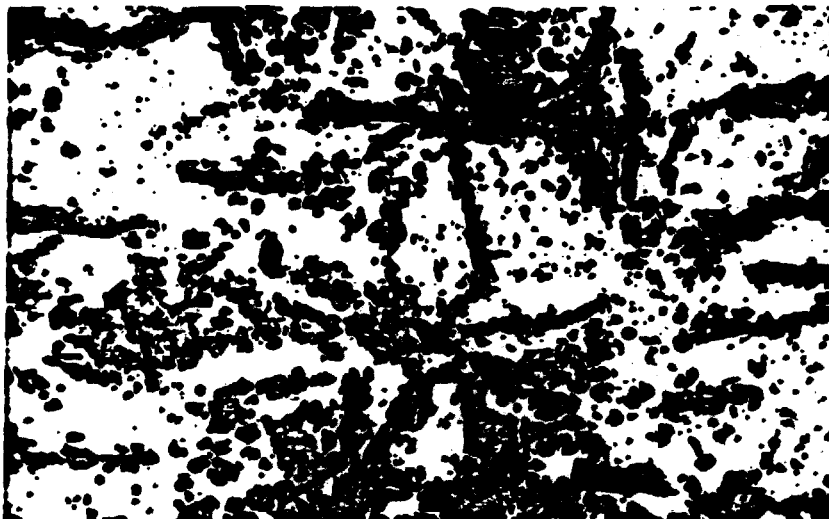
FIGURA 2
 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE HF NA DISSOLUÇÃO DE ThO₂^{IV}
 -HNO₃: 13 M
 -Al(NO₃)₃: 0 M



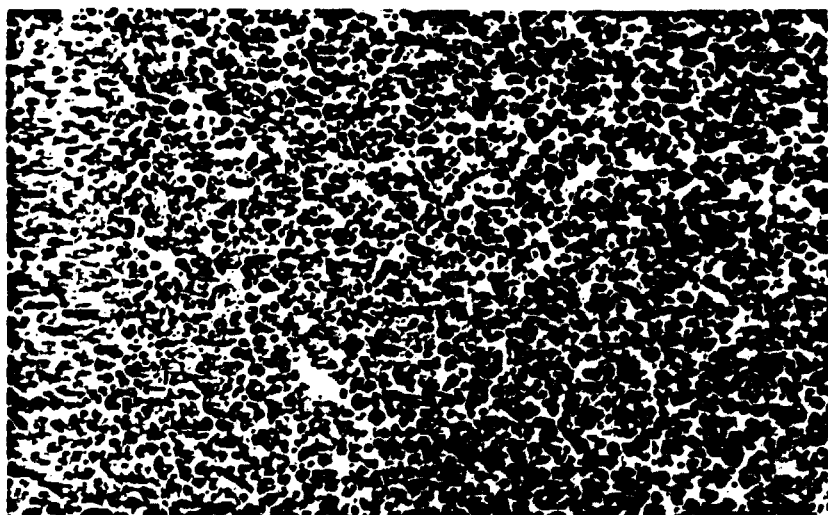
" FIGURA 3
EFEITO DA INTERAÇÃO ENTRE HF E Al(NO₃)₃ NA DISSOLUÇÃO DE ThO₂ "



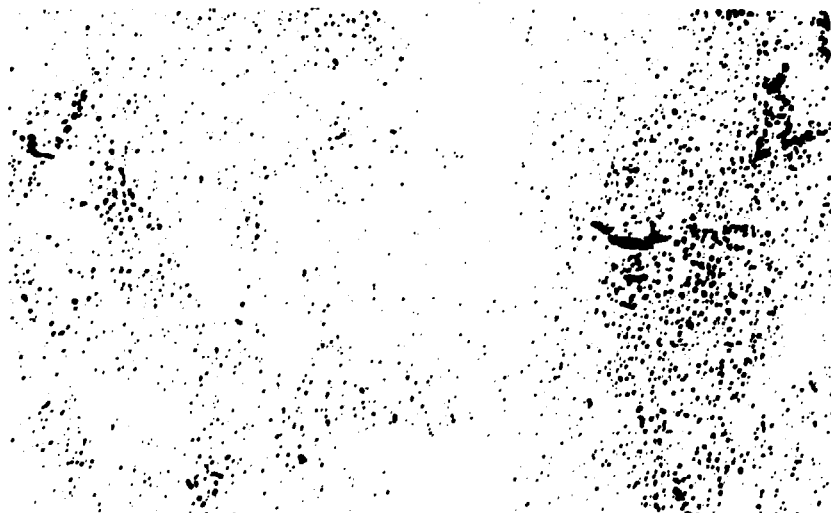
" FIGURA 4
EFEITO DA INTERAÇÃO ENTRE HNO₃ E HF NA DISSOLUÇÃO DE ThO₂ "



Densidade 8,3 g/cm³ (ampliação 250x)



Densidade 9,3 g/cm³ (ampliação 250x)



Densidade 9,4 g/cm³ (ampliação 235x)

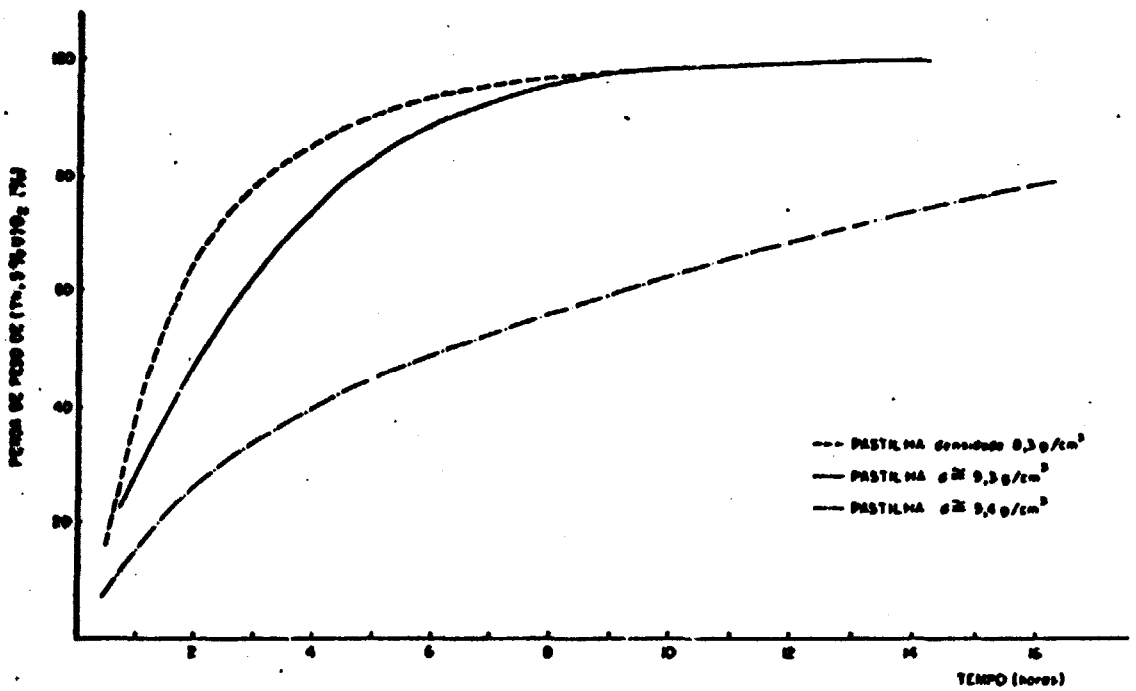


FIGURA 6
DISSOLUÇÃO DE PASTILHAS DE $(Th, 5\% U)O_2$ EM SOLUÇÃO THOREX

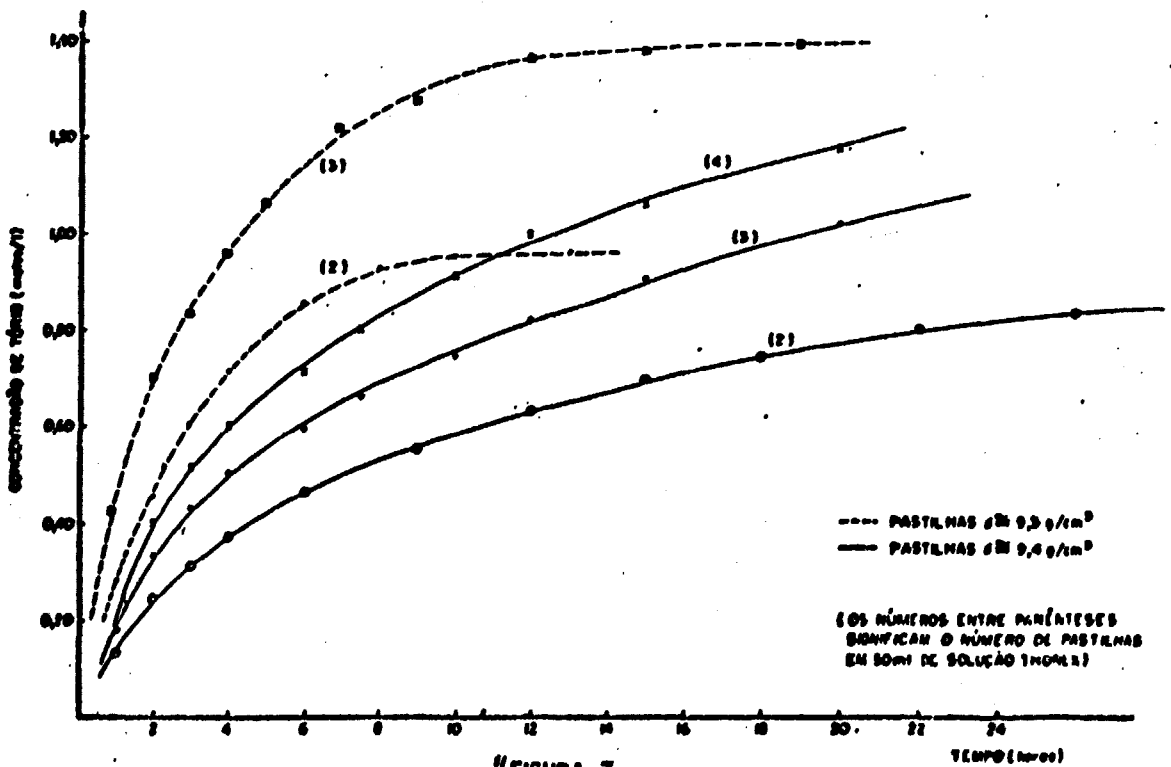


FIGURA 7
INFLUÊNCIA DA RELAÇÃO (MASSA DE $(Th, 5\% U)O_2$ / VOLUME DE SOLUÇÃO)
NO TEMPO NECESSÁRIO PARA OBTENÇÃO DE UMA SOLUÇÃO 1 MG/L TH

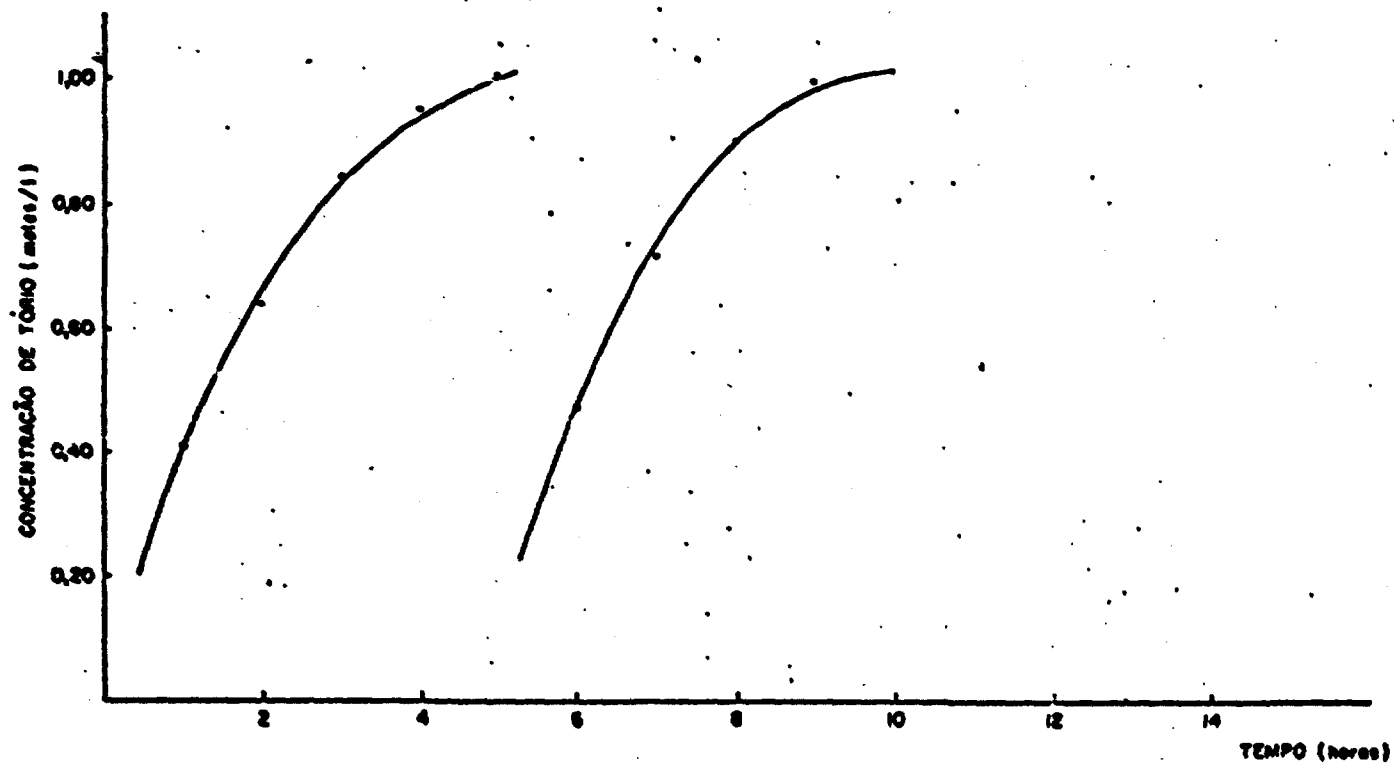


FIGURA 8
DISSOLUÇÃO DE PASTILHAS DE $(Th, 5\% U)O_2$ EM SOLUÇÃO THOREX, SEGUNDO A TÉCNICA "HEEL"