



"RECUPERACION POR VIA SECA DE MATERIAL RECHAZADO EN LA
FABRICACION DE PASTILLAS SINTERIZADAS.

I. ESTUDIO DE LA CINETICA DE LA REACCION $UO_2 \rightarrow U_3O_8$ "

D. Russo y M.A. Audero

Centro Atómico Bariloche *

INTRODUCCION

Se realizó un estudio termogravimétrico de la reacción $UO_2 \rightarrow U_3O_8$ con el fin de obtener resultados indicativos y fijar las condiciones de trabajo en el procedimiento para recuperar por vía seca material de rechazo producido en la fabricación de pastillas de UO_2 . (Ver trabajo II). Particularmente, interesaba conocer las características de los polvos de U_3O_8 en función de las condiciones de oxidación y del estado del material de partida.

Se utilizó una termobalanza capaz de registrar variaciones de peso máximas de 400 mg con una sensibilidad de 0,1 mg. Las muestras a oxidar eran pastillas sinterizadas molidas o en trozos, pesaban aproximadamente 5 gr y se colocaban en un crisol de cuarzo que pendía de uno de los brazos de la termobalanza por medio de un hilo de cuarzo. El crisol con la muestra se ubicaba dentro de un horno eléctrico con temperatura programada. Las oxidaciones se realizaron en atmósfera de aire a distintas temperaturas máximas prefijadas entre 400°C y 800°C. Se utilizaron dos rampas de calentamiento: 200°C/h y 400°C/h.

La caracterización de los polvos de U_3O_8 obtenidos fue hecha por personal del Laboratorio de Plutonio del Departamento Combustibles Nucleares.

RESULTADOS

En cada ensayo se graficó, en función del tiempo, la variación de temperatura y el incremento específico de peso de la muestra, la Fig. 1 muestra curvas típicas. De la zona lineal de la curva de incremento de peso se obtiene un parámetro equivalente a una "constante media de la reacción" $[k(T)]$, que se calcula dividiendo la pendiente por $\frac{\Delta P_{total}}{P_0}$.

Con este parámetro se puede calcular un valor medio de la energía de activación graficando $\ln k$ vs. T^{-1} como se muestra en la Fig. 2. El valor obtenido fue de 13 Kcal/mol, que es del orden del obtenido por otros autores(1). Otro parámetro que se obtiene de la misma curva es el "tiempo específico medio de oxidación" $[\bar{t}_{ox}]$ que se calcula dividiendo el tiempo total de la reacción por el peso inicial P_0 . Este parámetro se utilizó para comparar la duración de cada ensayo hasta completar la reacción.

En el análisis de los resultados se ha contemplado el efecto de tres variables:

a) Estado del material de partida.

Se usaron pastillas sinterizadas molidas y en trozos. Se comprobó que era más conveniente utilizar pastillas molidas ya que los polvos obtenidos presentaban menor cantidad de aglomerados. Por otra parte, los tiempos de reacción eran menores; y la temperatura a la que comienza la reacción era de aproximadamente 350°C para las muestras molidas y de 450°C para las muestras en trozos.

b) Velocidad de calentamiento.

No se ha detectado ningún efecto de esta variable sobre la cinética de la reacción ni sobre las características del polvo de U₃O₈ obtenido.

c) Temperatura máxima de oxidación

La Fig.3 muestra el efecto de esta variable sobre el tiempo medio de la reacción. Este tiempo disminuye rápidamente entre 400°C y 500°C, se mantiene estable entre 500°C y 700°C, y tiende a aumentar para temperaturas mayores que 700°C.

Con respecto a la influencia de la temperatura máxima de oxidación sobre el área específica y el tamaño medio de partícula del U₃O₈, los resultados muestran una gran dispersión y para obtener alguna conclusión es necesario aumentar el número de ensayos en cada condición. Sin embargo, se puede afirmar que para temperaturas mayores que 650°C disminuye el área específica y aumenta el tamaño de partículas. Esto se debe a que comienzan a sinterizarse los aglomerados de U₃O₈.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos muestran la conveniencia de utilizar temperaturas de trabajo entre 500°C y 600°C. Asimismo es conveniente que el material de rechazo sea molido antes de someterlo a oxidación.

Puesto que la reacción es exotérmica, es aconsejable utilizar bajas velocidades de calentamiento (200°C/h) cuando se procesan grandes cantidades de material. De esta manera es posible controlar mejor la temperatura y minimizar la sinterización de los aglomerados de U₃O₈.

REFERENCIAS

* Comisión Nacional de Energía Atómica

(1) L.E.J. Roberts y A.J. Walters. J.Inorg.Nucl.Chem. 22(1961) 213.

