

ESTUDOS TÉRMICOS E FÍSICOS PARA VIABILIZAR A REDUÇÃO METALOTÉRMICA DE URÂNIO METÁLICO A PARTIR DE UF₄¹

Adonis Marcelo Saliba-Silva²

Ibson Carlos Martins²

Enéas Tavares de Oliveira²

José Vicente Pereira²

Michelangelo Durazzo²

Resumo

Descrição de experimentações térmicas e de adequações físicas para viabilizar o processo de produção de redução metalotérmica de urânio metálico, enriquecido a 20% U²³⁵, obtido com pureza nuclear, em quantidades reduzidas (1000g de urânio) e seguras para fabricação de elementos combustíveis. A produção do urânio é necessária na fabricação de elementos combustíveis à base de siliceto de urânio (intermetálico U₃Si₂). Esse processo é parte do ciclo de nacionalização na fabricação de elementos combustíveis para suprir o reator de pesquisa IEA-R1 do IPEN/CNEN, que objetiva primordialmente a produção de radioisótopos para medicina nuclear.

Palavras-chave: Urânio metálico; Magnesioterapia; Combustível nuclear.

PHYSICAL AND THERMAL STUDIES TO ALLOW METHALOTHERMIC REDUCTION OF METALIC URANIUM FROM UF₄

Abstract

Experimental description of thermal and physical studies in order to attain a practical production process by metalothermic reduction of metallic uranium enriched to 20% U²³⁵, with adequate nuclear purity, in reduced amounts (1000g of uranium) and with radioactive safety. Metallic uranium is needed to produce nuclear fuel elements based on uranium silicide (intermetallic U₃Si₂). This process is a part of Brazilian nationalization cycle to fabricate the fuel elements to supply the research reactor IEA-R1 of IPEN/CNEN, aiming primarily at the production of radioisotopes for nuclear medicine.

Key words: Metallic uranium; Magnesiothermic; Nuclear fuel.

¹ *Contribuição técnica ao 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.*

² *Centro de Combustíveis Nucleares do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, (CCN/IPEN/CNEN) Cx.Postal 11049, CEP 05422-970 São Paulo, SP, Brasil. e-mail: saliba@ipen.br*

1 INTRODUÇÃO

A produção de urânio metálico é necessária para se produzir o intermetálico U_3Si_2 que é a base moderna para se obter o combustível nuclear utilizado em reatores nucleares de pesquisa.⁽¹⁻⁴⁾ Há várias possibilidades de produção de urânio metálico.^(5,6) Na década de 1930-40, obteve-se experimentalmente urânio a partir de metalotermia com Na e Ca a partir de UCl_4 . Na década de 50, no contexto de interesse mundial pela tecnologia nuclear, desenvolveram-se várias tecnologias para obtenção do urânio metálico: por eletrólise a partir do sal de KUF_5 , por metalotermia de UO_2 por Ca e Mg e, também, por metalotermia de UF_4 por Ca e Mg. O I-PEN, em processo de nacionalização do ciclo do combustível nuclear para reatores de pesquisa, optou pelo processo magnesiotérmico de tetrafluoreto de urânio (UF_4), por ser um processo mais seguro e econômico que a calciotermia,⁽³⁾ para o contexto brasileiro.

A magnesiotermia emprega o magnésio metálico como redutor químico do urânio. Ele é misturado, com excesso estequiométrico, ao tetrafluoreto de urânio (UF_4), que é produzido por via úmida a partir do UF_6 hidrolisado em solução de HF e reduzido por cloreto estanoso a UF_4 .^(2,3) UF_4 é uma substância esverdeada que, misturada ao magnésio, pode ser reduzida a urânio metálico. Essa reação é intensamente exotérmica. A equação da reação é:



Os produtos da reação utilizam o calor exotérmico resultante e se fundem formando o lingote de urânio no fundo do cadinho. A escória sobrenadante, formada basicamente de MgF_2 , solidifica-se no topo do lingote. Considerando-se os cálculos de Rand e Kubaschewski⁽⁵⁾, a soma do calor produzido pela reação e o calor latente para fusão dos produtos resulta em um calor de reação de $-49,85 \text{ kcal/mol}$. Portanto, esse é o calor resultante disponível para se aquecer os produtos. Supondo-se que são necessários 49 cal/mol para se elevar um grau centígrado⁽⁴⁾ dos produtos de reação, tem-se que o aumento possível de temperatura seria apenas 1017°C . No entanto, esse calor não é suficiente para se chegar à fusão dos produtos da reação - U funde a 1132°C e o MgF_2 a 1255°C – caso a reação ocorresse à temperatura ambiente. Portanto, essas fusões só são possíveis caso haja pré-aquecimento dos reagentes antes da reação, conforme predito por Harper e Williams⁽⁷⁾ para esse processo. Além desses problemas térmicos, quimicamente, há uma série de reações secundárias indesejáveis que podem contaminar e reduzir o rendimento da reação. Dentre essas reações temos:

³ O magnésio é mais facilmente manipulado do que o cálcio. Esse metal é de obtenção difícil, além de ser muito pirofórico. Esses fatores compensam a termoquímica desfavorável do magnésio como redutor na redução do urânio. No entanto, o cálcio é utilizado largamente na produção de urânio enriquecido em vários países.

⁴ Esse calor médio de aquecimento é baseado na água, como referência calorimétrica, que usa $7 \text{ cal}^\circ\text{C}$ para cada átomo-grama. No caso de $2MgF_2 + U$ tem-se 7 átomos presentes, que necessitam portanto, $49^\circ\text{cal}^\circ\text{C}^{(7)}$.

1. Na presença de umidade:
 - $UF_4 + H_2O \rightarrow UF_3(OH) + HF$ [2]
 - $UF_3(OH) \rightarrow UOF_2 + HF$ [3]
 - $2UOF_2 + O_2 \rightarrow 2 UO_2F_2$ [4]
 - $UF_4 + 2H_2O \rightarrow UO_2 + 4HF$ [5]
 - $2 UF_4 + O_2 \rightarrow UF_6 + UO_2F_2$ [6]
 - $UF_6 + 2H_2O \rightarrow UO_2F_2 + 4HF$ [7]

2. Outras reações indesejáveis:
 - $2UF_4 + Mg \rightarrow 2UF_3 + MgF_2$ [8]
 - $3UF_4 + U \rightarrow UF_3$ [9]
 - $UF_4 + 2H_2O + 2Mg \rightarrow UO_2 + 2MgF_2 + 2H_2$ [10]
 - $UO_2F_2 + Mg \rightarrow UO_2 + 2MgF_2$ [11]
 - $UF_4 + 2MgO \rightarrow UO_2 + 2MgF_2$ [12]
 - $2MgO + U \rightarrow UO_2 + 2Mg$ (ocorre em 1280°C) [13]
 - $2Mg + O_2 \rightarrow 2MgO$ (rápida acima de 620°C) [14]
 - $3Mg + N_2 \rightarrow Mg_3N_2$ (rápida acima de 580°C) [15]

Como se pode depreender, pelas reações de 2 a 15, há formação potencial de vários produtos indesejáveis (UO_2 , UO_2F_2 , UF_3 , MgO e Mg_3N_2) durante o processo de redução. Esses produtos diminuem o rendimento do sistema e trazem riscos a uma produção de urânio com pureza nuclear. Desta forma, vê-se que se deve projetar adequadamente o sistema de redução tal que se evite todas essas reações secundárias. De uma forma geral, os projetos para produção de urânio metálico consideraram os seguintes parâmetros:

1. **Contenção física.** A carga de reação e os produtos devem conter e resistir plenamente os processos de carregamento, aquecimento, reação, resfriamento e desmontagem, sem causar danos ambientais e contaminação nuclear.
2. **Isolamento Químico.** O sistema deve ser inertizado com gás nobre (fluxagem contínua de argônio), mantendo-se o sistema isento da presença de oxigênio e umidade.
3. **Sistema de aporte térmico.** O sistema do reator metálico e do cadinho de grafite com a carga devem permitir um fluxo térmico adequado que aqueça toda a carga com um perfil térmico que com diferenças térmicas minimizadas entre as diferentes regiões da carga no momento da ignição.
4. **Carregamento e descarregamento.** O carregamento dos reagentes ($UF_4 + Mg$) da redução deve ser feito dentro de uma caixa de luvas para evitar higroscopia e contaminação da carga com O_2 e também contaminação do ambiente externo com material nuclear. O cadinho deve ser facilmente manuseável para fechamento e abertura em caixa de luvas. A abertura do cadinho para obtenção do lingote de urânio e da escória deve ser feita em atmosfera inertizada para evitar piroforicidade⁽⁵⁾.

⁵ Urânio é um material pirofórico. Uma eventual queima de urânio o transforma em material pulverulento altamente tóxicos (óxidos $UO_2 + U_3O_8$) e danosos à saúde, quando inalados.

5. **Geração de resíduos nucleares.** A geração de resíduos nucleares deve ser minimizada ao máximo, privilegiando-se o rendimento metálico com segurança de manuseio para carregamento e descarregamento. Deve-se evitar reciclagem e eventuais perdas, por se tratar de um material caro, raro e perigoso.

O objetivo do presente trabalho é o de se descrever os resultados dos projetos de adaptação física do sistema forno-reator e os parâmetros térmicos para se estabelecer uma rotina de produção de urânio metálico em escala reduzida no IPEN/CNEN para se ter uma produção continuada que supra a linha de produção de elementos combustíveis para o reator de pesquisa IEA-R1.

2 MATERIAL E MÉTODOS

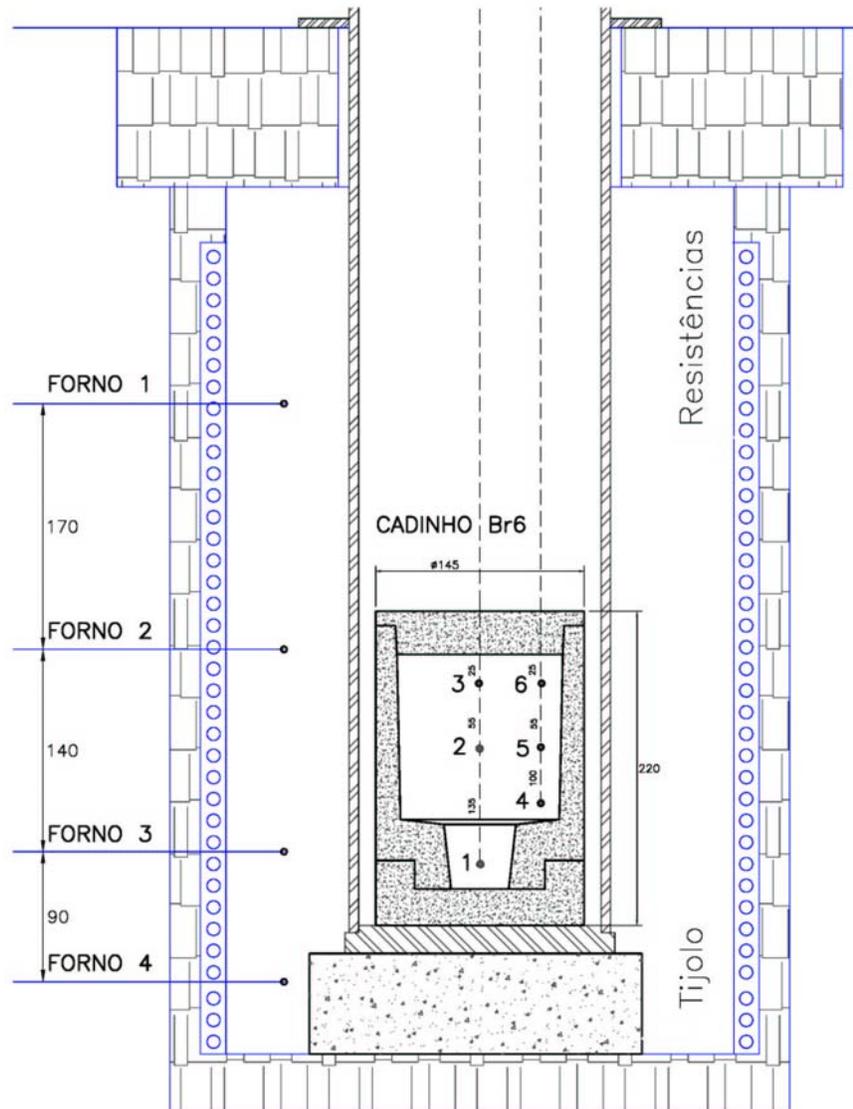
Sistema Cadinho e Reator de Redução

O sistema IPEN desenvolvido para a redução magnesiotérmica do urânio está apresentado na Figura 1. Essa figura apresenta o projeto final desenvolvido entre 2000 e 2006. Mostram-se, na Figura 1, o conjunto do cadinho de grafite e do reator metálico inserido no forno poço para aquecimento. As dimensões indicadas na figura 1 correspondem ao sistema atual. O forno é do tipo poço resistivo com possibilidade de se elevar a temperaturas da ordem de 1200° C. O reator de redução⁽⁶⁾ consiste em um vaso cilíndrico de aço inoxidável (aço AISI 310) com tubulações necessárias para introdução de argônio e saída de gases na cabeça do reator (não representada na figura). Este vaso pode suportar pressão positiva de até 4 atm.

O cadinho foi desenvolvido para uma produção de massa segura nuclear de urânio em torno de 1000-1200g⁽⁷⁾, que é adequado para a produção subsequente do intermetálico U_3Si_2 .^(2,3) O cadinho foi projetado para conter os reagentes e os produtos de reação, sendo fabricado de grafite com alta resistência mecânica, devidamente usinado para as dimensões do projeto. Esse cadinho foi concebido para suportar o impacto momentâneo da reação metalotérmica, bem como, os ciclos térmicos de aquecimento e resfriamento, sem desgastes excessivos. Desenvolveu-se também um sistema duplo de tampas para o cadinho de grafite, uma superior e outra inferior, adequadas ao carregamento e remoção dos produtos de reação. Todo o sistema de reação foi desenvolvido de forma a manter um isolamento físico e químico do ambiente, evitando-se contaminação nuclear.

⁶ O reator é também denominado bomba de redução.

⁷ Teoricamente, a massa segura de urânio poderia atingir 4000g.



Fonte: IPEN/CNEN – Laboratório de Ligas Especiais do Centro de Combustível Nuclear

Figura 1. Montagem esquemática do sistema reator + cadinho inserido no forno poço do sistema IPEN

Ainda na Figura 1 são apresentadas, esquematicamente, as zonas de aquecimentos do forno poço, bem como, os pontos de tomada de temperatura feitos durante o processo de simulação térmico, para obtenção dos perfis de temperatura durante o aquecimento. Com base nesse sistema se desenvolveram as simulações térmicas usando misturas inertes quimicamente. Experimentações magnesiotérmicas foram feitas para provar que o Sistema desenvolvido para o IPEN era factível. As bases dessas experiências em urânio natural e enriquecido foram feitas da seguinte forma:

Preparação da Carga

Fixou-se uma carga padrão de reagentes em 1815 ± 5 g da mistura $UF_4 + Mg$ (1540 ± 1 g de UF_4), contendo 15% de excesso de Mg além do estequiométrico. Essa carga é otimizada para o projeto físico do cadinho, conforme indicado na Figura 1. Apesar de ser uma carga pequena para efeitos de bom rendimento metálico, ela é segura do ponto de vista nuclear e adequada para produção subsequente de U_3Si_2 . Nessa carga, há uma massa teórica de 1154g de urânio metálico na forma de UF_4 . A preparação da carga é feita de forma a se manter homogênea a mistura de UF_4 com Mg. Como se tratam de materiais com grande diferença de densidades ($d_{UF_4} = 6,72 \text{ g/cm}^3$ - $d_{Mg} = 1,74 \text{ g/cm}^3$), faz-se um carregamento estratificado. Com base na experimentação, chegou-se a um carregamento de 10 estratos com proporções semelhantes ao da mistura total de $UF_4 + Mg$. A homogeneização é feita individualmente para cada estrato. Complementa-se a carga, até o tampa superior do cadinho, com MgF_2 . A partir desse ponto, o cadinho fica preparado para ser introduzido no reator. O cadinho é então fechado, inertizado e posicionado dentro do reator.

Aquecimento da carga e reação metalotérmica

Uma vez preparada a carga adequadamente e com estanqueidade da inertização do sistema ele é carregado para aquecimento, de acordo com o padrão estabelecido. A estanqueidade é garantida com um fluxo de argônio contínuo no interior do reator com uma pressão ligeiramente positiva ($+0,1 \text{ atm} > \text{pressão ambiente}$) para se evitar entrada de gases no sistema. Na prática, desenvolvida no IPEN, os produtos de reação devem ser aquecidos até uma temperatura ligeiramente superior a 600°C ⁽⁸⁾ para que ocorra a ignição da reação. Essa temperatura pode chegar até 620°C , mas evita-se isso pois a pressão dos vapores de magnésio podem se tornar muito alta, uma vez que se aproxima do ponto de fusão do Mg em 651°C . Com o objetivo de se chegar a um rendimento metálico alto acima de 80%, procura-se seguir a simulação das curvas de aquecimento, mantendo-se as diferenças de temperatura no interior da carga no menor nível possível. As curvas de simulação indicam que a carga atinge as condições de ignição em torno de 180 minutos após o início do aquecimento. Após se registrar a reação, aguardam-se 10 minutos até que o forno poço seja desligado. O reator é então içado para fora do poço. Aguardam-se de 15 a 20 horas para se abrir o sistema, evitando-se o potencial efeito pirofórico do urânio em contato com ar, apesar do descarregamento ser feito em uma caixa de luvas.

⁸ Pelos dados calculados por Rand e Kubaschewski⁽⁷⁾ seriam necessários somente um pré-aquecimento de 500°C , mas na prática esse valor está em torno de $570\text{-}620^\circ\text{C}$, o que confere indiretamente uma maior fluidez aos produtos de reação.

3 RESULTADOS

Simulação Térmica

Foram feitas 32 experiências de simulação para determinação dos perfis térmicos no interior do cadinho, com uma mistura de Al_2O_3+Al , inerte na faixa de aquecimento considerada de 0 a 640°C. A mistura tinha as mesmas proporções volumétricas de UF_4+Mg . Muitas outras combinações de simulação foram utilizadas: alumina pura, tetrafluoreto puro, alumina+limalhas de ferro, com várias combinações de pré-ajustagem de temperaturas das zonas do forno. A maioria teve resultados infrutíferos e sem apresentar um perfil térmico adequado. A Tabela 1 mostra algumas experiências de simulação na fase final do projeto:

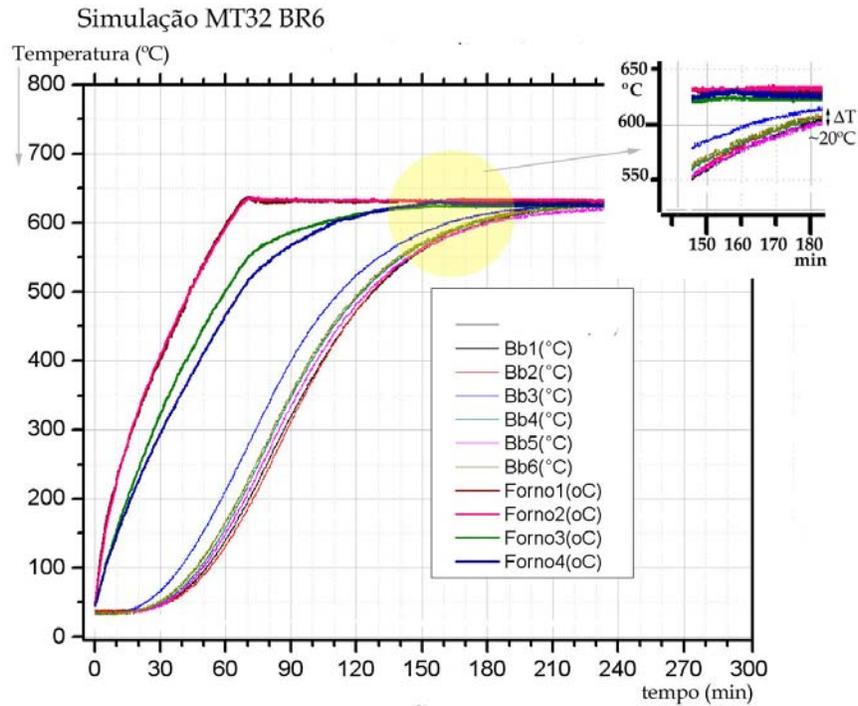
Tabela 1. Alguns Experimentos de Simulação Térmica

Descrição	Parâmetros	Resultados
MT25-Br6	Zona 1 a 1000°C por 24hs, colocação do reator durante 80min. ; utilização de disco refratário na base do cadinho Simulação em Al_3O_2+Al	Negativo - Muito gasto energético, desgaste excessivo do forno e resistências. Pouca influência na modificação das curvas de aquecimento. Altas diferenças internas (~ 50°C).
MT26-Br6	Zonas 1 e 2 ligadas a 900°C; Zonas 3 e 4 desligadas, reator colocado quando sistema atingiu 750°C. Simulação em Al_3O_2+Al	Negativo - Pouca influência na alternância das curvas internas de aquecimento. Diferenças de temperatura interna maiores que 50°C na região de ignição (600°C)
MT32-Br6	Todas as zonas do forno são pré-ajustadas para 640°C. Aquecimento ligado somente após a colocação do reator no forno. Simulação em Al_3O_2+Al	Positivo – As curvas internas de todas as regiões atingiram o ponto de ignição com diferenças máximas de 20°C em aprox. 180 min.

As curvas obtidas com a simulação MT32-Br6, conforme pode ser visto na Figura 2, resultaram em um aporte térmico adequado durante o aquecimento da carga para redução magnesiotérmica. Essas curvas apresentaram uma evolução térmica consistente e homogênea no interior do cadinho ocorrendo pouca variabilidade de temperatura entre as diversas regiões do cadinho, menores que 20°C na faixa de temperatura esperada para ignição da reação (~600°C). Além disso, o tempo de aquecimento foi de aproximadamente 180 min para atingir esse nível de temperatura, que se considera um tempo otimizado.

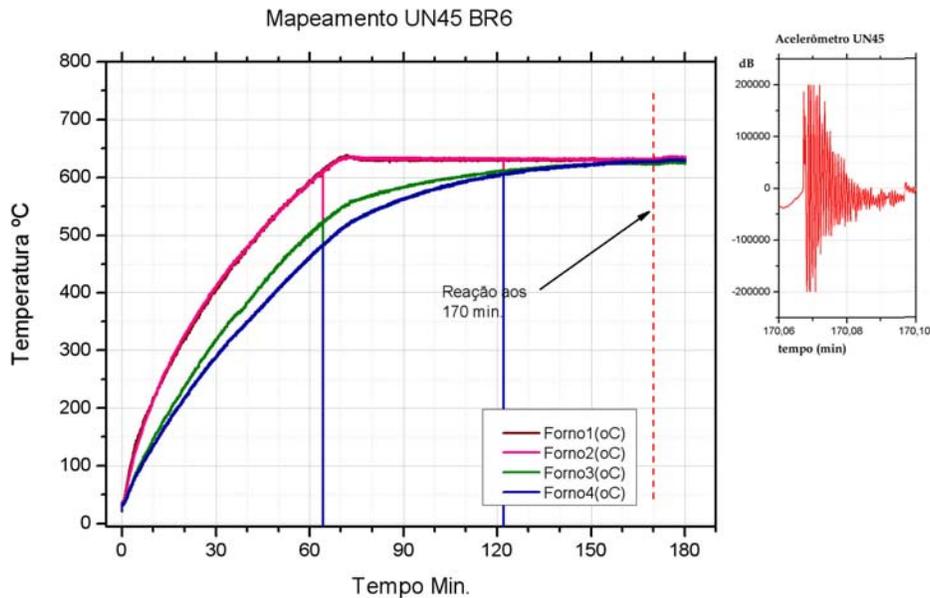
Redução Magnesiotérmica do Urânio

Utilizou-se o sistema IPEN para experimentação prática da magnesioterma. Ele consiste, portanto, em se utilizar os parâmetros físicos mostrados na Figura 1 e os parâmetros térmicos mostrados na Figura 2. Após várias experimentações com o Sistema IPEN constatou-se a eficácia do processo da redução magnesiotérmica de urânio enriquecido. Os resultados estatísticos desse processo serão discutidos oportunamente em um trabalho futuro. Exemplificando através de um experimento considerado como reproduzível, citam-se os resultados térmicos e sonoros da redução UN45 BR6 apresentado na Figura 3.



Fonte: IPEN/CNEN – Laboratório de Ligas Especiais do Centro de Combustível Nuclear

Figura 2. Curvas do perfil térmico das regiões internas do cadinho, simuladas em Al_2O_3+Al , conforme indicado na Figura 1.



Fonte: IPEN/CNEN – Laboratório de Ligas Especiais do Centro de Combustível Nuclear

Figura 3. Curvas de aquecimento de uma redução magnesiotérmica de acordo com o padrão estabelecido pela simulação do perfil térmico. A curva do acelerômetro, indicando o momento da reação, é apresentado lateralmente.

4 DISCUSSÃO

A temperatura programada de aquecimento em 640°C foi o menor valor factível para se obter esse perfil mostrado na Figura 2, uma vez que níveis maiores de temperatura levaram a grandes diferenças de temperatura no interior do cadinho. Temperaturas mais baixas não garantem a reatividade do sistema. Portanto, esse nível de temperatura representa um compromisso de menor gasto energético, associado a menor desgaste de forno e reator. Quimicamente, um menor tempo de aquecimento contribui para uma menor vaporização do magnésio que sairia de seus sítios de reação para outras regiões do cadinho. Maiores tempos de encharque podem promover sinterizações do UF₄, abaixando assim a reatividade do sistema. Menor tempo para aquecimento para homogeneização da temperatura garante uma ignição da reação magnesiotérmica sem barreiras térmicas, resultando em um bom rendimento metálico e com separação mais adequada entre o urânio e a escória formada. Todo o resultado obtido com a simulação é muito consistente com o objetivo do projeto. Portanto, os critérios estabelecidos para a prática padrão de aquecimento indicados na Tabela 1 para o experimento MT32 Br6 podem ser considerados como a base do processo piloto de produção de urânio metálico. A ocorrência da reação (ignição) ocorre próxima a 180 minutos de aquecimento, com variações de +/- 10 min. Essa reação que é percebida por um acelerômetro que registra o momento da reação no momento da ignição, conforme mostrado na Figura 3, apresentando uma onda de som gerada pela reação e seu perfil ao longo do tempo. O tempo de reação constatado é da ordem de 10⁻¹s e reproduzível em vários experimentos. Deduz-se indiretamente que nesse tempo há um calor de reação desenvolvido capaz de elevar a temperatura interna acima dos 1300°C, uma vez que todo material produzido, metal e escória, fundem totalmente e se moldam, com boa fluidez, no fundo do cadinho. Portanto, ultrapassando suficientemente as temperaturas de fusão do MgF₂ (escória) e o urânio metálico.

5 CONCLUSÃO

O arranjo físico do sistema cadinho + reator + forno e o gerenciamento do aporte térmico do forno para a bomba de redução, durante o aquecimento foram objeto de estudos com relativo sucesso prático. Os experimentos de simulação térmica foram suficientes para delinear o avanço térmico dos reagentes antes da ignição da reação. A utilização do sistema inerte quimicamente de alumina e alumínio, na mesma proporção volumétrica de Mg e UF₄, provou-se adequado para esse tipo de simulação térmica na faixa de 25 a 640°C. Os perfis térmicos permitiram que se direcionasse a frente de reação. Os parâmetros físicos desenvolvidos para o dimensionamento físico do cadinho de grafite e de seu arranjo no interior do reator foram também utilizados com sucesso na prática de produção de urânio metálico. Ao se delinearem os parâmetros físicos e térmicos do Sistema IPEN de redução de urânio, permitiu-se então que se otimizassem o nível de rendimento metálico e de reprodutibilidade, bem como a viabilização econômica do processo. Essa experimentação completa o ciclo de nacionalização do combustível nuclear no Brasil iniciado em 2000, colocando o IPEN/CNEN em condições de igualdade os siste-

mas mundiais de produção de urânio para reatores de pesquisa. Objetiva-se, no futuro, aumentar a quantidade de massa produzida de urânio, saindo de 1000g e chegando a 2000g por batelada, de forma a se otimizar a produção subsequente de U_3Si_2 .

REFERÊNCIAS

- 1 SNELGROVE, J.L. High-density, reduced enrichment fuels for research reactors – 1, Transactions of American Nuclear Society, v. 55, p.274-286, nov 1987.
- 2 SALIBA-SILVA, A.M.; LAINETTI, P. E. Produção de urânio metálico para a modernização do reator IEA-R1 DO IPEN/CNEN. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 51., 1996, Porto Alegre. São Paulo: ABM, 1996
- 3 SALIBA-SILVA, A. M; OLIVEIRA, F.B.; DURAZZO, M. Atividades na produção de urânio metálico e ligas pela divisão de ligas especiais do IPEN. In: XXXIV SEMINÁRIO DE FUSÃO, REFINO E SOLIDIFICAÇÃO DOS METAIS, 34.,2003, Belo Horizonte, MG, Brazil São Paulo: ABM, 2003 1 CD.
- 4 Reduced Enrichment for Research and Test Reactor (RERTR). Disponível em: <http://www.rertr.anl.gov/> Acesso em 15 jan 2007
- 5 RAND, M.H.; KUBASCHEWSKI, O., The Thermochemical Properties of Uranium Compounds London: Oliver & Boyd, 1963, p.81-82
- 6 KATZ, J.K.; SEABORG, G.T., The Actinide Elements London: Methuen &Co. Ltd, 1957, p. 120-133
- 7 HARPER, A.I.M.; WILLIAMS, A.I.M. Factors influencing the magnesium reduction of uranium tetrafluoride In: Extraction and Refining of Rarer Metals, London: The Institute of Mining and Metallurgy, 1957, p. 143-162