

REDUÇÃO DO UF_4 PELO MAGNÉSIO ⁽¹⁾

HERNANI A. LOPES DE AMORIM ⁽²⁾

RESUMO

O presente trabalho estuda as condições dos reagentes a serem utilizados na produção do urânio metálico. Descreve uma experiência realizada no "Argonne National Laboratory" de produção de urânio por redução do tetra-fluoreto de urânio por magnésio.

1. INTRODUÇÃO

Um dos tipos mais usados de elementos combustíveis para reatores é aquele em que o urânio é utilizado em liga com o alumínio, revestido por uma camada de alumínio puro, a fim de evitar o contacto da liga com o meio circundante. A forma dos elementos combustíveis varia, podendo ser usados em forma de tubos, placas ou lâminas finas. Por sua vez o urânio pode estar na sua concentração isotópica natural ou enriquecido no isótopo U-235. A fabricação de um elemento combustível desses tipos consiste essencialmente das seguintes fases: obtendo do urânio metálico, purificação a vácuo, fabricação da liga com o alumínio, revestimento, laminação e montagem do conjunto de lâminas ou tubos.

Nesta contribuição será descrita a primeira fase, procurando-se mostrar os processos atualmente usados, discutindo os fatores que influem na escolha dos reagentes e descrevendo uma operação realizada pelo autor no laboratório de metalurgia do "Argonne National Laboratory", Lemont, Illinois, Estados Unidos.

2. OBTENÇÃO DE URÂNIO METÁLICO

O urânio é um dos principais elementos utilizados como combustível nuclear nos reatores. É extraído de seus minérios, principalmente da pitchblenda e da carnotita, podendo ainda ser

(1) Contribuição Técnica n.º 497. Apresentada ao XVII Congresso Anual da Associação Brasileira de Metais; Rio de Janeiro (BG), julho de 1962.
(2) Membro da ABM; Professor do Curso de Engenharia Nuclear, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro (GB).

extraído de outros minerais em que se apresenta em concentrações baixas. Os processos químicos utilizados atualmente para a sua obtenção levam todos a um óxido, o UO_3 , ponto de partida para os diversos caminhos a seguir na fabricação dos vários tipos de elementos combustíveis para reatores. Reduzido pelo hidrogênio a UO_2 , irá ser usado na fabricação de pastilhas por sinterização. Se se desejar um aumento na concentração no isótopo U-235, terá de ser transformado em UF_6 em duas etapas, a primeira sendo a UF_4 . Empregando-se em seguida um dos processos de concentração isotópica (difusão gasosa, difusão térmica ou centrifugação) atingir-se-á a concentração desejada. Para chegar ao metal, e daí às ligas, podem ser usados vários processos de redução, que serão vistos a seguir.

Processos de redução do urânio — A redução do urânio a partir de seus compostos não é fácil, pois nem todos os redutores comumente usados têm capacidade para reduzi-los. Os principais processos de redução atualmente usados, e que serão citados na ordem decrescente de utilização, são: 1) redução do UF_4 por magnésio ou por cálcio; 2) redução de outros sais ou óxidos; e 3) eletrólise ígnea de sais de urânio.

O primeiro desses processos é atualmente usado, quase universalmente, por todos os países produtores de combustíveis nucleares. Discutir-se-ão os diversos fatores que levam a escolher, em certos casos, um ou outro desses redutores.

O segundo processo é bem menos utilizado, mas apresenta algumas características favoráveis para certos fins. O terceiro é um processo moderno, mas tem contra si o elevado custo da operação e o preço da energia consumida. Até bem pouco tempo estava na fase de laboratório ou usina-piloto.

Discutir-se-á em seguida apenas o primeiro processo, por ser realmente o mais difundido e utilizado.

CARACTERÍSTICAS DOS AGENTES DE REDUÇÃO:

Cálcio — É um dos poucos metais que estão colocados na série eletroquímica em posição de reduzir o urânio. Pode ser preparado em estado de grande pureza, precisando para isso de processos especiais de fabricação. Uma das maneiras de se obter consiste em realizar uma aluminotermia usando o CaO obtido da calcinação de carbonatos puros, precipitados de uma solução de sal de cálcio.

Obtido o cálcio, é êle separado da Al_2O_3 e levado a uma instalação de destilação a vácuo. Após duas destilações o produto cristalizado tem grande pureza. Para utilização na redução do urânio, é previamente transformado em raspas. No entanto, por

ser absorvente da umidade do ar e de oxidar facilmente, tem de ser mantido em atmosfera neutra ou então raspado pouco antes de sua utilização.

Suas principais propriedades físicas foram reproduzidas na tabela 1, onde também figuram as do magnésio, para facilidade de comparação. Mostram os dados que, à temperatura de cêrca de 1500°C em que se dá a reação, todos os componentes estão na forma líquida, o que permite a separação da escória do metal. Graças à diferença de pêso específico, o urânio tende a se separar.

TABELA 1

Principais propriedades de alguns reagentes

Elemento ou composto	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Pêso específico (g/cm ³)	Calor de formação (kcal/mol a 298°K)
Ca	810	1470	1,55	—
Mg	651	1110	1,74	—
U	1130	3900	18,7	—
CaF ₂	1418	—	3,18	— 290
MgF ₂	1263	2239	3,0	— 263
UF ₄	1036	—	—	— 443
CaCl ₂	782	1600	2,51	— 191
MgCl ₂	714	1412	2,32	— 153
UCl ₄	590	618	4,73	— 251
CaO	2580	2850	3,37	— 152
MgO	2800	—	3,58	— 146
UO ₂	2700	—	10,9	— 257

Como é grande a diferença de ponto de fusão do CaF₂ formado e do urânio, antes do metal se solidificar já a escória está sólida, o que não deixa haver uma perfeita separação do metal para o fundo. Assim podem-se apresentar fragmentos de escória dentro do metal. Uma vantagem do emprego do cálcio é que o produto formado é um bom refratário, o qual pode ser

empregado como revestimento do cadinho de reação sem perigo de contaminação do metal. Após a redução pode ser recuperado e usado várias vezes como refratário de alta pureza. Uma das desvantagens de seu emprêgo é que não sendo um metal de utilização muito difundida, seu preço é alto, pois não há muitas fábricas normalmente montadas. Seu preço é de 5 a 10 vezes mais alto que o magnésio da mesma pureza.

Magnésio — É atualmente um metal que está tendo emprêgo cada vez maior no mundo como componente de ligas leves. Pode ser fabricado por vários processos, extraído do $MgCl_2$ (que existe em abundância no mar) ou pela redução do óxido por ferro-silício. Sendo um metal de muita utilização, existem várias fábricas que o produzem em quantidades grandes a preços relativamente baixos, de modo que, para a mesma pureza, podemos contar com um magnésio bem mais barato que o cálcio. De suas propriedades, reproduzidas na tabela 1, podem ser tiradas as seguintes conclusões: sendo seu ponto de fusão mais baixo que os dos outros reagentes, parte do mesmo é volatilizado durante o processo de redução; porisso, é necessário usar um pequeno excesso para garantir a realização total da reação. Sob um ponto de vista isso é desvantajoso, mas sob outro não o é, pois devido a essa facilidade de se volatilizar, êle escapa da massa fundida e não fica impurificando o metal produzido. Outra vantagem do seu emprêgo é que não se oxidando com muita facilidade à temperatura ambiente, nem absorvendo umidade, êle pode ser raspado e guardado com certa antecedência, sem perigo de deterioração. A outra desvantagem dêsses baixos pontos de fusão e de ebulição é que a pressão no interior da bomba aumenta, e para evitar perda de material é preciso trabalhar com a mesma fechada.

Um dos cuidados a tomar quando usando o magnésio diz respeito ao perigo de inflamação espontânea durante as operações de usinagem e raspagem. A solubilidade do magnésio no urânio é pequena, de modo que não há tendência de formar liga com o mesmo após a redução. O produto formado, MgF_2 , tem ponto de fusão de apenas $130^\circ C$ acima do urânio, de modo que durante a solidificação dêste há tempo para separar completamente, pois na temperatura da reação está ainda bastante fluido; isso aliás é favorecido pelo baixo pêso específico.

Estudo termodinâmico da reação de redução — Se se calcular com base nos dados existentes na literatura relativos à energia livre de formação dos compostos em jogo em função da temperatura, constatar-se-á que o balanço energético quando se utiliza cálcio é mais favorável do que quando se utiliza magnésio, pois a energia liberada na reação é suficiente para fundir os

componentes das reações com os halogenetos, enquanto que êsse último necessitará do fornecimento externo de energia térmica.

Segundo o cálculo publicado por Benedict e Pigford⁴, partindo-se de UF₄ e de cálcio, ambos inicialmente a 25°C, da reação resulta um desenvolvimento de calor de 41,1 kcal/mol, quantidade mais que suficiente para o aquecimento dos produtos até a sua fusão completa.

Segundo os mesmos autores, no caso da reação de redução por magnésio, há necessidade de ser fornecido ao sistema 7,2 kcal/mol. Assim, os reagentes fornecem uma quantidade de calor menor que a necessária, sendo assim necessário fornecer calor externamente.

O aquecimento pode ser feito por um processo externo, ou então pode-se introduzir na mistura algum composto químico que reaja com o magnésio libertando calor. Um dos que podem ser utilizados para êsse fim é o clorato de potássio, que reage com o magnésio, segundo a reação:



Êsse calor liberado permite aquecer a massa acima dos pontos de fusão dos produtos da reação; é lógico que isso se dá às custas de uma parte do agente de redução. O clorato pode ser adicionado na proporção de 1:7 para o UF₄; a quantidade de magnésio deve ser alterada correspondentemente.

Compostos de urânio utilizáveis — Entre os diversos compostos de urânio, alguns apresentam certas propriedades que permitem o seu emprêgo como fornecedor de urânio à reação de redução. Os que podem ser usados são:

1. *Tetra-fluoreto de urânio (UF₄)* — Êsse composto se apresenta em forma de pó, de côr verde, estável; suas propriedades foram reproduzidas na tabela 1. Sua reação com os agentes redutores é bastante exotérmica. Seu ponto de fusão é favorável ao emprêgo, sendo ligeiramente inferior ao do urânio. Dêsse modo, à temperatura em que se processa a reação — cêrca de 1500°C — êle está em condições de reagir com facilidade, aumentando assim o rendimento da mesma. Uma das razões que levaram à sua escolha é o fato de ser o sal obtido na marcha para a concentração isotópica do U-235, pois é normalmente o composto intermediário na obtenção de UF₆ e facilmente obtido pela redução do mesmo após a concentração. Sua fabricação consiste em tratar o UO₂ por um agente fluoretante; geralmente se usa o HF gasoso, ou soluções aquosas dêsse ácido. É o principal composto usado pelas instalações norte-americanas e européias para a redução do urânio.

2. *Óxido de urânio (UO_2)* — É um de seus principais óxidos e tem largo emprêgo na fabricação de elementos combustíveis para reatores nucleares. É um pó escuro, com reflexos esverdeados, obtido pela redução do UO_3 proveniente dos minérios de urânio; suas propriedades principais foram reproduzidas na tabela 1. Quando usado para obtenção do urânio metálico apresenta alguns inconvenientes. As curvas de variação da energia livre do UO_2 em função da temperatura mostra que a energia liberada é muito pequena, sendo o calor insuficiente para fundir os produtos da reação. Ainda mais, tanto o UO_2 como os óxidos de cálcio ou de alumínio formados têm pontos de fusão muito elevados, de modo que se torna impossível uma separação perfeita do metal. Assim, o produto obtido se apresenta em forma granulada, pois não chega a se reunir no fundo do cadinho.

3. *Tetra-cloreto de urânio (UCl_4)* — Esse composto de urânio pode também ser usado para a redução com Ca ou Mg, porém, e como se pode ver na tabela 1, suas propriedades não são muito favoráveis ao seu emprêgo. Assim, por exemplo, seu ponto de fusão é muito baixo, de modo que à temperatura da reação, e também ao fato de se sublimar, se encontra em estado gasoso, diminuindo o rendimento da reação. Outra desvantagem é a sua absorção de umidade (é mesmo deliquescente), que leva água para a reação, o que diminui o rendimento da mesma por causa de outras secundárias e formação de vapor, que pode provocar a explosão do cadinho.

Do exposto acima se conclui que o composto mais indicado é o UF_4 , razão de ter sido escolhido pelos principais fabricantes de urânio. Descrever-se-á, a seguir, a realização de uma experiência de laboratório de produção de urânio metálico por reação de UF_4 com magnésio.

3. EXPERIÊNCIA DE PRODUÇÃO DE URÂNIO METÁLICO

1. *Materiais e equipamentos usados* — A redução foi realizada em cadinho de grafita, sem revestimento, colocado em uma retorta de aço. O conjunto foi levado a um forno de resistência e aquecido até o início da reação. Nesse momento, o aquecimento externo foi desligado e a reação prosseguiu utilizando o calor produzido. O cadinho de grafita, obtido por usinagem de barra de grafita de pureza nuclear, para evitar a contaminação do metal, é de forma cilíndrica, com as seguintes dimensões: altura externa 130 mm; altura interna 100 mm; diâmetro externo 52 mm e diâmetro interno 46 mm. É fechado com tampas, discos cilíndricos de 10 mm de altura e 46 mm de diâmetro.

A retorta é peça de aço cilíndrica com as seguintes dimensões: altura externa 207 mm; altura interna 187 mm; diâmetro interno 59 mm e diâmetro externo 64 mm. É fechada por tampa fechada por um dispositivo que consiste em parafuso borboleta, rosqueado em haste de aço inserida em duas fendas diametralmente opostas, abertas na parede da retorta, a 25 mm do tampo.

2. *Forno de resistência* — Foi utilizado um dos fornos do laboratório, com cavidade de cerca de 200 mm de altura e de 100 mm de diâmetro. Pares termo-elétricos ligados a um registrador de temperatura permitem medir a temperatura no espaço entre a retorta e o cadinho. No momento da colocação da retorta, a temperatura era de 850°C.

3. *Quantidade de reagentes* — A capacidade do cadinho permite usar cargas de 400 a 500 g, dependendo do grau de compactação conseguido manualmente durante o carregamento. Calcularam-se as quantidades dos reagentes, partindo-se de uma quantidade arbitrária de 400 g de UF₄. Nesse cálculo foi previsto um excesso de magnésio de 2% para compensar as perdas por volatilização. Os valores obtidos foram: 400 g de UF₄ e 62,3 g de Mg.

4. *Pesagem e mistura* — Sobre a bancada, foi pesado o magnésio em raspas, obtido por torneamento de uma barra. O material foi levado em seguida a uma capela na qual, usando meios de proteção e de segurança adequados (luvas, proteção plástica transparente e forte exaustão) foi pesado o UF₄, colocado juntamente com o magnésio em recipiente de boca larga, com tampa. A mistura foi agitada manualmente durante 3 minutos.

5. *Carregamento do cadinho* — No cadinho de grafita, previamente tarado, foi colocada a mistura gradativamente, tendo-se o cuidado de acamar constantemente a carga por meio de um bastão, de modo a compactá-la bem. O cadinho foi cheio até cerca de 8 mm do tampo, e acamado uma última vez. A tampa foi colocada em seguida e ajustada. Feita a limpeza da parte externa do cadinho, foi ele a seguir pesado para a determinação da carga introduzida, que fôra de 405 g, contendo assim 266 g de urânio.

6. *Redução* — O cadinho foi a seguir introduzido na retorta e, utilizando espaçadores de grafita, foi ajustado perfeitamente com auxílio do parafuso de fixação da tampa, a qual foi apertada manualmente. A retorta foi em seguida levada ao forno, tendo sido introduzido um par termo-elétrico entre o cadinho e a retorta. Esta foi baixada na cavidade, ficando apoiada

na haste de fixação da tampa do cadinho, que ultrapassava as paredes da retorta.

O primeiro valor lido no registrador para a temperatura do espaço cadinho-retorta, foi de 195°C. De acordo com as temperaturas registradas, a elevação de temperatura se deu na taxa de 60°C/min. No momento em que a temperatura lida foi de 660°C, houve brusca elevação de temperatura, sinal de início da reação. Desligou-se o forno e a temperatura elevou-se até cerca de 880°C, caindo então lentamente. O início da reação, indicado da forma descrita, ocorreu a cerca de 9 minutos depois da introdução da retorta no forno. A temperatura caiu depois mais lentamente. Decorridos cerca de 5 minutos, foi a retorta retirada do forno e deixada que se resfriasse ao ar. Uma hora depois estava suficientemente fria para que pudesse ser aberta.

7. *Resultados* — O cadinho foi levado à capela e lá foi fraturado para retirar de seu interior o bloco de urânio. Podiam ser distinguidas três zonas no cadinho: a) junto à tampa, num espaço vazio, viam-se cristais de magnésio que haviam se vaporizado no início na reação; b) nos lados e no fundo, o fluoreto de magnésio se apresentava como massa vítrea e friável, forrando totalmente as paredes; c) na parte de baixo, junto ao fundo e separado dele por uma pequena camada de escória, se apresentava o urânio, formando um bloco de forma mais ou menos regular e arredondada. Retirado o bloco de urânio e limpo de alguma escória aderente, foi pesado, tendo sido seu peso de 172,5 g. O rendimento da reação foi assim de 65%. Nesse rendimento não foi computado o urânio que, apesar de reduzido, se encontrava em gotículas em torno do bloco principal.

Experiências realizadas simultaneamente com excessos de magnésio entre 1% e 5% e utilizando magnésio em pó em lugar de raspas, levaram aos resultados reproduzidos na tabela 2, que concordaram com as experiências anteriores em sua ordem de grandeza.

TABELA 2

Excesso de Mg%	Rendimento %	
	raspas	pó
1	36,6	71
2	65,0	—
3	68,0	81
5	—	74

4. CONCLUSÕES

Da experiência descrita, e dos resultados constantes da tabela 2, podem ser tiradas as seguintes conclusões:

1. O rendimento obtido com o emprêgo de magnésio em pó é maior que o correspondente ao magnésio em raspas.

2. O rendimento é maior quando o excesso de magnésio em pó é da ordem de 3%.

3. A separação do urânio da escória é bastante perfeita quando se emprega o magnésio como redutor.

BIBLIOGRAFIA

1. "Proceedings of the 2nd International Conference". Geneve, 1958.
2. "Nuclear Series". Metallurgy and Fuels.
3. "Technologie des Reacteurs Nucleaires". P. Ageron.
4. BENEDICT e PIGFORD — "Nuclear Chemical Engineering".
5. "Genie Atomique". Biblioteque des Sciences et Techniques Nucleaires; vol. 2 — Materiaux.
6. Notas de laboratório do Argonne National Laboratory.
7. WILKINSON — "Nuclear Reactor Materials".

"CLOVIS BRADASCHIA"
ENGENHEIROS CONSULTORES LTDA.



Firma especializada a
serviço da ECONOMIA
e da QUALIDADE das
Indústrias Metalúrgicas:

- PROJETOS
- ASSISTÊNCIA
- ORGANIZAÇÃO

★

RUA 7 DE ABRIL, 235 - 4.º andar - Conj. 406 — SÃO PAULO
TELEFONES: 34-9037 — 31-2506