

SIMULAÇÃO TÉRMICA DA REAÇÃO MAGNESIOTÉRMICA DE REDUÇÃO DE URÂNIO METÁLICO

W. A. Borges (1), A. M. Saliba-Silva (1)

(1) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Centro do Combustível Nuclear - CCN/IPEN-CNEN – Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cid. Universitária – São Paulo, SP, Brazil – CEP 05508-000 (saliba@ipen.br)

Resumo:

A produção de urânio metálico é fundamental para produção de elementos combustíveis que alimentam reatores nucleares e que fabricam de radioisótopos e radiofármacos. Urânio metálico é obtido via redução magnesiotérmica do UF₄. Essa reação é realizada em um cadinho fechado de grafite inserido em um reator metálico devidamente vedado e sem contato com o meio exterior. O conjunto é aquecido gradualmente em um forno poço, até que se atinja a temperatura de ignição da reação (entre 600-650°C). A otimização do sistema reativo depende de modelamento matemático utilizando simulação por elementos finitos e cálculos computacionais com programas especializados. Permite-se, assim, prever o comportamento de aquecimento dos reagentes até a temperatura de ignição. A otimização da reação de produção de urânio é feita com base na minimização das perdas térmicas utilizando melhor o calor da reação exotérmica. Quanto menor perda térmica, maior quantidade de calor é gasta para elevar a temperatura dos produtos de reação, promovendo assim uma liquefação adequada de urânio e da escória e assim permitindo uma melhor separação metal/escória com rendimento metálico otimizado. Esse trabalho mostra os princípios sobre os quais essa simulação matemática é realizada e fornece alguns resultados preliminares.

Palavras-chave: urânio metálico, combustível nuclear, modelamento matemático, elementos finitos, redução magnesiotérmica.

1. INTRODUÇÃO

O urânio, em sua forma metálica, tem importante aplicação em reatores nucleares por ser um componente básico na fabricação de elementos combustíveis. A produção desse elemento no IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (SP, Brasil) – é destinada à operação do reator de pesquisa IEA-R1, o qual possui o importante papel de fornecer radioisótopos para a medicina nuclear no país, sendo responsável por praticamente 98% da demanda total dos mesmos (1).

Devido ao aumento da potência do reator IEA-R1 de 2 MW com 40 h/semana para 5 MW funcionando em regime de 64 h/semana teve a finalidade de suprir a demanda de radionuclídeos e radioisótopos, em crescimento no país. O consumo de elementos combustíveis do IEA-R1 aumentou de 6 para 10 elementos combustíveis por ano, e, há previsão de novos aumentos de tempo de operação semanal do reator que poderá implicar em novo acréscimo de produção para 18 elementos combustíveis ao ano.

Para manter o contínuo funcionamento desse reator, o IPEN vem desenvolvendo a tecnologia de produção de combustíveis nucleares desde a década de 60, naquela época voltada para suprir as necessidades do reator de pesquisas ARGONAUTA, com a produção de elementos combustíveis baseada em pó de U_3O_2 fornecido pelo programa da AIEA “Atoms for Peace”. Durante a década de 80-90, com a dificuldade de obtenção de combustíveis nucleares através da importação, acelerou-se o processo de pesquisa de combustíveis nucleares no IPEN, buscando-se uma auto-suficiência produtiva em combustíveis nucleares.

Em 1983, o Projeto Urânio Metálico, realizado pelo IPEN, teve sucesso ao obter as primeiras reduções de UF_4 com o processo magnesiotérmico. Essas primeiras experiências viabilizaram a produção do atual combustível U_3Si_2 , usado pelo IEA-R1. Em 1999, o IPEN, auxiliado pela AIEA, obteve a tecnologia de produção de UF_4 por redução via úmida à base de $SnCl_2$, fechando o ciclo de produção nacional de combustível nuclear para reatores de pesquisa com a produção de siliceto de urânio como material combustível, produzido a partir de urânio metálico. (2).

Com a meta de aumentar a carga atual de funcionamento do reator IEA-R1 para 120 h/semana e devido à possibilidade de construção de outros reatores de pesquisa futuramente, a demanda na produção de urânio metálico com baixo enriquecimento (enriquecimento de 20% em isótopo U^{235}) voltado para a fabricação de elementos combustíveis também deverá ser aumentada.

A redução de urânio a partir de UF_4 e Mg se tornou rotineira e o atual nível de rendimento (cerca de 60% a 80%) em cada redução deve ser otimizado para melhor reprodutibilidade do processo produtivo..

A produção de urânio metálico pode realizada a partir de diversas reações. Durante as décadas de 1930-40 foi desenvolvido o processo de redução de U por metalotermia utilizando Na e Ca com o UCl_4 . Na década seguinte, utilizaram-se outros processos como a eletrólise de KUF_5 , a metalotermia de UO_2 com Ca e Mg e, também, a metalotermia de UF_4 com Ca e Mg. O IPEN, possuindo a tecnologia de obtenção do UF_4 , optou pelo processo de redução metalotérmica com Mg, em detrimento à utilização do Ca, uma vez que esse apresenta maiores custos e, também, pelo fato do Mg apresentar maior segurança de manuseio por ser menos pirofórico que o Ca. No entanto, o Mg contribui menos para a termodinâmica do processo, pois libera menos calor durante a reação magnesiotérmica.

A reação do UF_4 com o Mg é exotérmica e ocorre segundo a seguinte reação:



Após a reação, os produtos fundem e o urânio metálico forma um lingote no fundo do cadinho, com o MgF_2 (3.17g/cm^3) menos denso que o urânio (19g/cm^3) solidificando na parte superior do urânio. De acordo com cálculos (3), o calor produzido pela reação somado ao calor latente de fusão dos produtos resulta em $-49,85 \text{ Kcal/mol}$, sendo este o calor de reação aproveitável para a fusão dos produtos. Levando em conta que o calor médio de aquecimento desses produtos necessite é de 49 cal/mol , o aumento de temperatura experimentado na reação será de 1017°C , insuficiente para fundir os produtos (o ponto de fusão do U é de 1132°C e o do MgF_2 1255°C).

Essa constatação faz com que a produção de U por esse processo magnesiotérmico só seja possível mediante o aquecimento prévio dos reagentes, fornecendo o calor complementar através de aquecimento.

Dentre as formas de aquecimento possíveis, foram experimentadas a adição parcial de Ca aos reagentes, introdução de outros reagentes de forte exotermia como ignitores químicos, além do pré-aquecimento dos reagentes foram considerados desde 1945 (4). O pré-aquecimento é considerado uma opção mais viável, em termos de custos e melhores resultados.

Sistema de magnesioterma para produção de urânio metálico

O IPEN desenvolveu seu próprio sistema reator-cadinho para a redução por Mg (1), sendo composto por um cadinho de grafite montado em um sistema de forno-poço de aço com sistema de aquecimento por resistências elétricas. Para evitar a contaminação da reação pelo ambiente externo e evitar que também o ambiente seja contaminado pela radiação dos reagentes, o sistema é completamente selado e colocado em atmosfera inertizada, o que é feito através da injeção de argônio pela parte superior. A contaminação da reação por componentes atmosféricos (umidade e gases atmosféricos) forma uma série de produtos indesejados, tais como UO_2 , UO_2F_2 , UF_3 , MgO , e Mg_3N_2 .

O cadinho de magnesioterma do IPEN é projetado para produção de uma massa de urânio com cerca de 1000-1200g, essa massa é nuclearmente segura. Essa produzida é adequada para a posterior produção do intermetálico U_3Si_2 pois evita perda por corte da peça e manuseio seguro durante eletro-indução de refino.

Na Figura 1 temos um esboço do sistema reator-cadinho utilizado nas reduções magnesiotérmicas do IPEN. A rotina de produção atual consiste em preparar uma carga de $1815 \pm 5g$ da mistura de $UF_4 + Mg$, contendo 15% de excesso estequiométrico de Mg. Apesar da carga ser pequena para se ter um bom rendimento metálico, é uma quantidade suficiente para a produção adequada de uma partida de U_3Si_2 . A mistura homogeneizada é introduzida no cadinho e complementada nessa região com MgF_2 , até o ponto de fechamento do cadinho. O sistema é então inertizado e posicionado no interior do reator metálico a ser introduzido no forno.

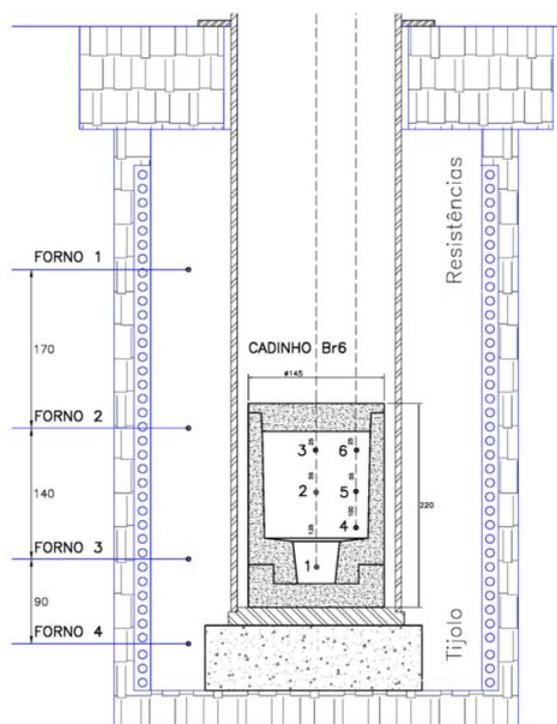


Figura 1. Montagem esquemática do sistema reator + cadinho e forno-poço para produção de urânio por redução magnetotérmica.

Após a correta preparação do sistema, o reator é carregado para o aquecimento. A estanqueidade da atmosfera interna do sistema é garantida com um fluxo de argônio com pressão ligeiramente positiva (+0,1 atm acima da pressão ambiente) de modo a evitar a entrada de ar atmosférico. Os reagentes são então aquecidos até uma temperatura ligeiramente superior a 600°C para que ocorra a reação, evitando que o aquecimento provoque a formação excessiva de vapores de Mg, o que criariam pressões internas muito altas no cadinho, podendo promover trincamento do grafite durante a reação.

O momento da reação é percebido por um acelerômetro que registra a onda sonora da ignição. O tempo de duração desta reação é aproximadamente 0,1 s. Após 10 minutos transcorridos da ignição o forno é desligado, garantindo-se a total deposição do urânio no fundo do cadinho. O reator é içado para fora do forno-poço. Para evitar uma potencial ação pirofórica do urânio com oxigênio, aguarda-se de 15 a 20 horas para a abertura do reator, que é realizada em uma caixa de luvas

inertizada com argônio. O aspecto do urânio obtido pelo processo é mostrado na figura 2.



Figura 2- Urânio Metálico produzido por redução magnesiotérmica no IPEN (1)

2. O PROCESSO DE IGNIÇÃO MAGNESIOTÉRMICA

A produção de urânio metálico através da magnesioterma exige um grande controle de aporte térmico fornecido ao sistema reator-cadinho para que ocorra a ignição com eficiência. Essa eficiência é dependente da homogeneidade de evolução da temperatura no interior do cadinho no forno-poço. O gradiente excessivo da temperatura entre regiões da carga de reação é desfavorável para uma ignição completa, que compromete o rendimento metálico de produção de urânio. O que se deseja teoricamente é um gradiente de temperatura não superior a 30°C entre a região de ignição (topo do cadinho) e a região mais fria no corpo reagente. Deseja-se uma temperatura aproximadamente uniforme para os reagentes no momento da ignição, para evitar que se utilize o calor cedido exotermicamente para aquecer os reagentes que ainda não atingiram a temperatura de ignição. Tal controle de temperaturas é realizado apenas pelo controle de regiões resistivas do forno poço e é um controle muito indireto do processo no interior do cadinho de reação.

É desejável um direcionamento da ignição da reação para que esta ocorra no topo do cadinho. Essa situação deflagrará uma onda de reação de cima para baixo

favorecendo a produção de urânio e escória liquefeitos que se depositarão no fundo do cadinho, além de auxiliar a separação escória-metal.

Outro aspecto a ser considerado é a padronização do magnésio utilizado. De acordo com o estudo feito por Speeding, Wilhelm e Keller (4), a forma do Mg empregado, sua granulação, bem como sua origem, são importantes para o rendimento da redução. Aparentemente a forma do magnésio e seu excesso tem a ver com o desenvolvimento e homogeneidade da temperatura no sistema, bem como, a área de contato de reação UF_4 e Mg.

Todos esses fatores citados que potencialmente alteram o desempenho da ignição devem ser avaliados. Propõe-se um estudo comparativo entre a experimentação direta com simulação matemática do sistema magnesiotérmico. O modelamento matemático da reação pode ser realizado por elementos finitos.

3. METODOLOGIA DE SIMULAÇÃO POR ELEMENTOS FINITOS

A simulação de fenômenos físicos por processamento computacional é uma das formas mais utilizadas atualmente para se analisar alterações de processos operativos não-visuais. A reação magnesiotérmica para produção de urânio é um exemplo de processo produtivo de difícil acompanhamento. Somente respostas indiretas desse sistema são controladas e a parametrização normalmente é feita por tentativa e erro.

Portanto, a simulação e modelamento do sistema reator-cadinho é um objetivo a ser atingido com o desenvolvimento computacional desse sistema para poder otimizá-lo do ponto de vista produtivo.

Dentre os diversos métodos de solução numérica de problemas, optamos pelo Método dos Elementos Finitos (FEM), por ser um método de resolução de problemas envolvendo o cálculo de sistemas de equações diferenciais e integrais envolvendo domínios de geometria complexa.

O FEM consiste em substituir o cálculo complexo de diferenciais e integrais em superfícies de geométrica não trivial por cálculos em subdomínios menores e mais simples como triângulos, hexágonos ou quadriláteros. No entanto, esse desenvolvimento matemático não deixa de levar em consideração as relações entre

as bordas de cada um dos subdomínios adjacentes. O método, conforme abordagem e desenvolvimento por AZEVEDO (5), geralmente é aplicado escrevendo a equação diferencial na forma integral:

$$\int_V f \, dV = \sum_{i=1}^n \int_{V_i} f \, dV \quad [B]$$

Onde se substitui a integral de um domínio complexo (de volume V) por um somatório de integrais estendidos a subdomínios de geometria simples (volume V_i). Nesse caso, se pressupõe que:

$$V = \sum_{i=1}^n V_i \quad [C]$$

Isto é, o volume é assumido ser contínuo. Matematicamente, o FEM substitui o problema original de calcular a função no domínio pelo cálculo de uma forma variacional conveniente que define e descreve melhor as funções nos subdomínios. Ao se escrever a função na forma variacional conveniente, obtém-se um sistema linear de equações que pode ser escrito numa forma matricial e calculável por processamento computacional.

Desde a década de 60 (5), com a generalização de cálculos computacionais, o FEM começou a ser amplamente utilizado como ferramenta para cálculos de engenharia. Atualmente, suas aplicações se estendem a praticamente todas as equações diferenciais que representam os fenômenos físicos, e diversos softwares de modelamento e simulação empregam esse método para a resolução de problemas técnicos e científicos.

Para criar o modelo de simulação usado neste trabalho, foi usado o software COMSOL Multiphysics (6), que é um programa de simulação de fenômenos físicos baseado fundamentalmente no FEM entre outros métodos numéricos utilizados para o tratamento de dados.

O problema no aquecimento do sistema reator-cadinho é um problema de natureza termodinâmica, basicamente, condutividade térmica. A equação que representa matematicamente esse fenômeno e utilizada no ComSol é:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (-k \nabla T) = Q \quad [G]$$

Onde ρ =densidade do meio; C_p =capacidade térmica à pressão constante; T =temperatura; t =tempo; k =condutividade térmica; Q =fluxo de calor. Essa equação pode ter dois tipos básicos de condições de contorno, sendo necessário fornecer o valor da *temperatura* ou do *fluxo de calor* na fronteira do domínio para se determinar uma solução única. Ajustando-se corretamente esses parâmetros, juntamente com uma geometria adequada, construída para a simulação, o modelo computacional desenvolve o cálculo dos perfis de evolução da temperatura através do sistema reator-cadinho.

Na figura 3, apresenta-se uma simulação, ainda em fase preliminar, que utiliza o método FEM para desenvolver o perfil térmico do reator-cadinho de grafite com uma carga hipotética em seu interior sob o efeito de aquecimento a partir de uma fonte de temperatura constante de 640°C no exterior da peça.

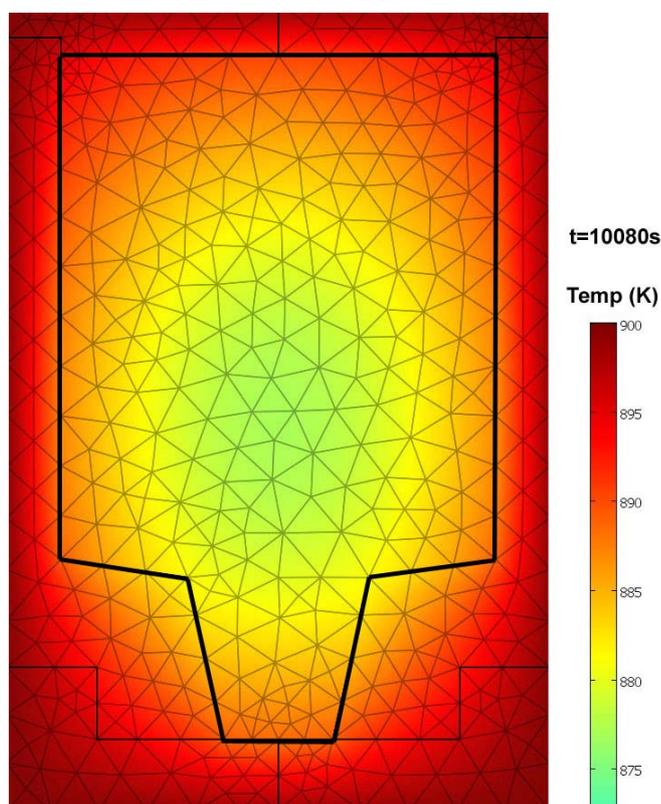


Figura 3 – Simulação preliminar do sistema reator-cadinho do IPEN

4. DISCUSSÃO E RESULTADOS ESPERADOS

Para a verificação e validação dos resultados obtidos pelas simulações computacionais, serão realizadas reações de redução com os parâmetros indicados pelos dados processados e que apresentarem perfis considerados positivos para a implementação nas rotinas de produção de urânio metálico no IPEN.

Mudanças na constituição dos componentes do reator-cadinho e na forma de operação dos fornos do sistema de aquecimento podem ser necessárias para a melhoria dos resultados de reação.

Espera-se obter êxito em aumentar o rendimento atual da redução magnésiotérmica do UF_4 através do modelamento virtual, bem como viabilizar a produção desse material para elementos combustíveis em escala industrial para a alimentação do reator de pesquisa IEA-R1.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) DURAZZO, M.; FRAJNDLICH, E. U. C.; SALIBA, A.M.S. ; SOUZA, J. A. B.; RIELLA, H. G. **Current Status of U_3Si_2 Fuel Elements Fabrication in Brazil**. In: 2007 International RERTR Meeting (RERTR-2007), 2007, Prague. Proceedings of 2007 International RERTR Meeting, 2007.
- (2) SALIBA-SILVA, A. M.; DURAZZO, M.; PEREIRA, J. V.; OLIVEIRA, E. T. DE; MARTINS, I. **Estudos Térmicos e Físicos para Viabilizar a redução Metalotérmica de Urânio Metálico de UF_4** . Revista Brasileira de Pesquisa e Desenvolvimento, v. 8, p. 85-90, 2006.
- (3) M. H. RAND, O. KUBASCHEWSKI. **The Thermochemical Properties of Uranium Compounds**, Oliver e Boyd, London, 1963.
- (4) F. H. SPEDDING, H. A. WILHELM, W. H. KELLER. **The Production of Uranium by the Reduction of UF_4 by Mg**. Iowa State College, Ames, 1945.
- (5) A. F. M. AZEVEDO, **Método dos Elementos Finitos**, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2003.
- (6) COMSOL 3.3 - COMSOL AB., Multiphysics, 2006

Abstract

Metallic uranium production is vital to fabricate fuel elements for nuclear research reactors and to produce radioisotopes and radiopharmaceuticals. Metallic uranium is got via magnesiothermic reduction of UF_4 . This reaction is carried out inside a closed graphite crucible inserted in a metallic reactor adequately sealed without any outside contact. The assembled set is gradually heated up inside a pit furnace up to reach the reaction ignition temperature (between 600-650°C). The optimization of the reactive system depends on the mathematical modeling using simulation by finite elements and computational calculation with specialized programs. In this way, the reactants' thermal behavior is forecast until they reach the ignition temperature. The optimization of the uranium production reaction is based on minimization of thermal losses using better the exothermal reaction heat. As lower the thermal losses, as higher would be the heat amount to raise the temperature of reaction products. This promotes the adequate melting of uranium and slag, so allowing better metal/slag separation with higher metallic yield. This work shows how the mathematical simulation is made and supplies some preliminary results.

Key words: Metallic uranium, nuclear fuel, mathematical modelling, FEM, magnesiothermic reduction