

REVESTIMENTOS REFRATÁRIOS PARA BOMBAS DE REDUÇÃO DE UF₄ A URÂNIO⁽¹⁾



C. Trench de Freitas (2)
F. J. Corrêa Braga (3)

Resumo

A obtenção de urânio por meio do processo de redução do UF₄ por Mg constitui uma das principais atividades do Centro de Metalurgia Nuclear do Instituto de Energia Atômica de São Paulo. Em uma primeira fase das pesquisas correspondentes, a redução era efetuada com pequenas cargas, de aproximadamente um quilograma, colocadas em cadinhos usinados a partir de tarugos de grafita; tais cadinhos, depositados em bombas de aço carbono, hermeticamente fechadas, atingiam temperaturas da ordem de 1600°C, por alguns segundos, durante a ignição das cargas.

A pressão de vapor de magnésio é bastante alta durante a ignição; além disso, embora sempre se seque a carga de UF₄ e magnésio antes da redução, umidade residual pode dar origem a hidrogênio, formado da interação do vapor d'água com magnésio.

Para bombas de redução maiores, com cargas da ordem de dez quilogramas ou mais, tornou-se impraticável usar grandes cadinhos de grafita, a partir de tarugos desse material. Procurou-se então usar refratários sob a forma de apisoados, razoavelmente aderentes às paredes das bombas de redução. Apisoados de magnésio, alumina, dolomita, escória de redução (contendo sobretudo fluoreto de magnésio), mistura comercial "Garpak" e grafita foram empregados em uma série de ensaios cujos resultados apresentaram considerável diversidade quanto aos rendimentos de reação.

As reduções que melhor se desenvolveram foram aquelas realizadas com bombas revestidas por apisoados de grafita, a qual havia sido adicionado óleo de oiticica, em pequena concentração.

Discutem-se aspectos termodinâmicos relacionados ao rendimento de redução, destacando-se a importância da condutividade térmica do refratário bem como de sua resistência às elevadas pressões e temperaturas no momento da ignição.

1. INTRODUÇÃO

Entre os processos mais amplamente empregados para a obtenção de urânio, destaca-se o de redução de UF₄ por magnésio. Cálcio também é bastante utilizado, especialmente na Europa, como redutor de UF₄, gerando-se calor suficiente na reação para causar a necessária fusão de seus produtos⁽¹⁾.

Empregando-se magnésio o calor gerado durante a reação não é suficiente por si próprio para ocasionar a fusão dos produ-

tos. Torna-se então necessário aquecer os reagentes e seu recipiente a temperaturas da ordem de 600°C. Todavia há razões que tornam o processo particularmente adequado às condições brasileiras: a) há boas perspectivas para a produção industrial de magnésio com a necessária pureza, no país; b) no mercado internacional o magnésio é menos dispendioso que o cálcio, requerendo-se ainda menor quantidade em peso de Mg por quilograma de urânio produzido; c) o magnésio não tem tanta tendência como o cálcio para se contaminar e introduzir impurezas no urânio obtido.

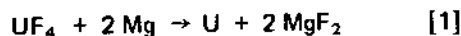
Por esses motivos, no Instituto de Energia Atômica de São Paulo deu-se preferência a redução por Mg⁽²⁾. Nesse caso o material refratário que envolve os reagentes, pode constituir um obstáculo severo para um aquecimento homogêneo da carga a ser reduzida, acarretando muitas vezes baixos rendimentos de reação. Além disso, demonstrou-se que contaminações pelo refratário, particularmente no caso de se usar grafita, podem ser consideráveis quando urânio líquido contacta o material⁽³⁾.

Foi feito considerável esforço no Instituto de Energia Atômica para resolver o problema de contaminação do U durante a redução, bem como para alcançar rendimentos de reação razoáveis. Todavia, tentativas de usar materiais razoavelmente inertes, como MgO, conduziram a rendimentos relativamente baixos, da ordem de 55 a 75%⁽⁴⁾. Atualmente os trabalhos prosseguem, tendo sido alcançados rendimentos de 97%, produzindo-se pela primeira vez no país até 10 Kg de urânio em uma única redução. Os procedimentos adotados para alcançar tais resultados serão apresentados a seguir.

O estudo aqui apresentado teve como principal objetivo caracterizar o refratário de revestimento de bombas de redução como influenciador no rendimento da reação. Para tal, verificou-se a possibilidade de correlacionar as propriedades térmicas e mecânicas do revestimento com o desenvolvimento da reação.

2. A REAÇÃO DE REDUÇÃO MAGNÉSIO-TÉRMICA

O processo de redução utilizado pelo CMN do IEA⁽²⁾ se resume em favorecer sob condições especiais a cinética da reação seguinte:



(1) Trabalho apresentado no XXII Congresso da Associação Brasileira de Cerâmica, Rio de Janeiro, 2 - 7 de Abril de 1978.

(2) Gerente do Centro de Metalurgia Nuclear do Instituto de Energia Atômica de São Paulo. Ph.D. e M.Sc. em Engenharia Cerâmica. Sócio da Associação Brasileira de Cerâmica.

(3) Mestre em Ciência dos Materiais e Engenheiro de Materiais (Opção Cerâmica). Membro do Centro de Metalurgia Nuclear do Instituto de Energia Atômica de São Paulo. Sócio da Associação Brasileira de Cerâmica.

Sabe-se que as condições de pureza e ausência de umidade no UF_4 e de oxigênio no magnésio são influentes no rendimento da reação(5).

A reação [1] é termodinamicamente favorável mesmo a temperatura ambiente(6) (Fig. 1), mas necessita-se uma certa ativação para que ela ocorra. Para isto se utiliza de um pré-aquecimento para fornecer um adicional em calorías. A cinética da reação é bastante alta e violenta, completando-se em segundos.

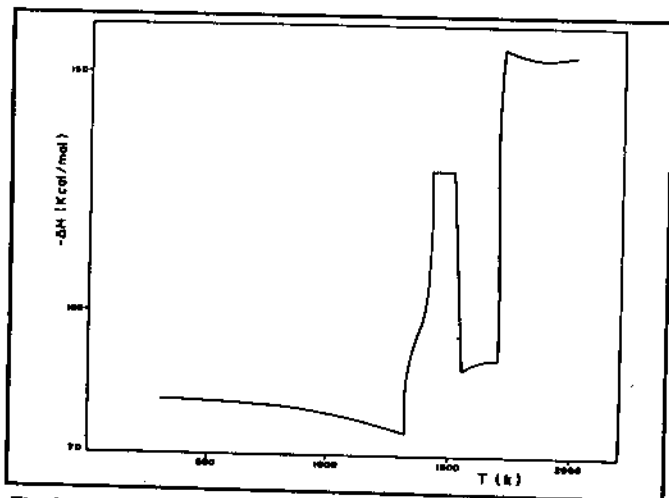


Fig. 1 - Balanço termodinâmico da reação $UF_4 + Mg$, para 6% em peso de excesso redutor.

Para se assegurar que a reação seja completa, um excesso de magnésio em relação ao equilíbrio estequiométrico é sempre usado na mistura UF_4 -Mg. Tal excesso foi otimizado em 6% para maior rendimento, o que está de acordo com Neu, et.al.(7).

3. MATERIAIS REFRACTÁRIOS USADOS COMO REVESTIMENTO

Seis materiais despertaram o interesse para o teste de revestimento na forma de apisoados: alumina, magnésia, dolomita, escória de redução (contendo praticamente MgF_2), Garpak e grafita. Porém para estudo sistemático só se pode utilizar a alumina, escória e grafita.

A figura 2 apresenta a variação da condutividade térmica dos materiais com a temperatura. A grafita tem seus valores bastante superiores aos dos outros dois materiais.

A figura 3 mostra um revestimento de grafita em bombas de redução. A figura 4 apresenta um revestimento de grafita que permitiu escape da escória fundida; a figura 5 indica ataque na tampa de aço da bomba, devido a tal tipo de vazamento.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Aparelhos

O forno utilizado para o pré-aquecimento das bombas era elétrico com velocidade de aquecimento igual a $7,5^\circ C/min$.

As bombas de redução utilizadas para os testes, mostradas na figura 6, eram de aço carbono com capacidade de carga de 1,0 Kg e 16,0 Kg aproximadamente. Por questões de custo e segurança, os revestimentos eram testados antes na bomba pequena e quando aprovados passavam então a revestir a bomba grande.

4.2. Carga

A carga era composta de UF_4 (#100) e magnésio granulado. Como já citado no item 2, um excesso de 6% de magnésio era adicionado ao peso do magnésio estequiométrico. Esta mistura era homogeneizada em tambores rotativos (aproximadamente 50000 rotações), seca em estufa e então compactada manualmente com um soquete dentro da bomba.

4.3. Revestimento

a) Alumina

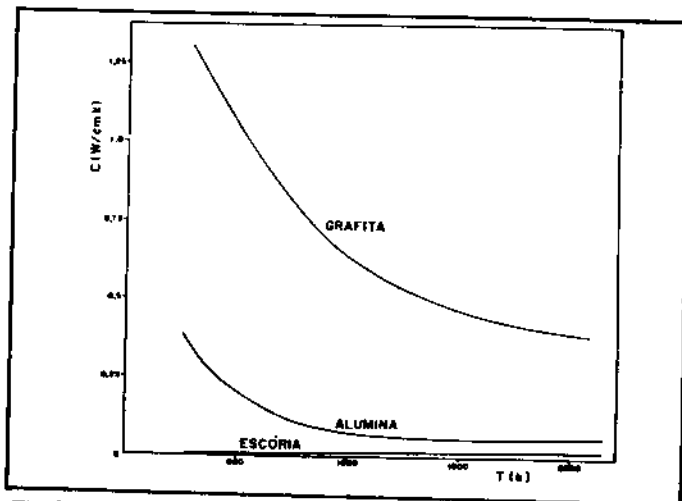


Fig. 2 - Variação da condutividade térmica de apisoados de grafita, alumina e escória (MgF_2) com a temperatura.

Com baixa resistência mecânica, o apisoado de alumina (preparado passando o material por peneira #100) apresentou ainda assim capacidade para a compactação da carga. Como aglomerante utilizou-se a água que foi retirada por posterior aquecimento gradativo até $300^\circ C$.

b) Escória da Reação

Com uma maior resistência mecânica em relação ao apisoado de alumina, o apisoado da escória de redução (preparado passando o material por peneira #200) satisfaz também a necessidade de compactar a carga dentro da bomba. O aglomerante utilizado na compactação do revestimento foi água, retirada nas mesmas condições do apisoado de alumina.

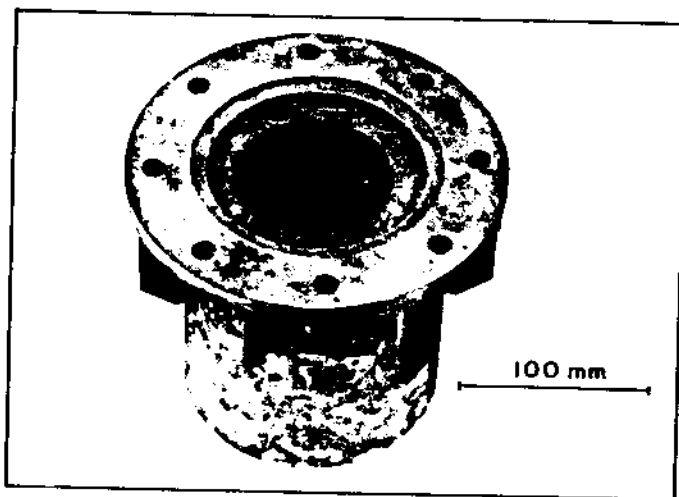


Fig. 3 - Bomba de redução sem sua tampa, mostrando em seu interior a camada cilíndrica de revestimento refratário, constituída de apisoado de grafita para o qual se usou óleo de oiticica como aglomerante.

c) Grafita

O apisoado de grafita (preparado passando o material por peneira #20) tanto na resistência mecânica quanto na aparência se apresentou bem melhor que os outros dois materiais. Uma maior resistência era obtida quando usava-se óleo como aglomerante, o que foi possível somente no caso de utilização de grafita. Um óleo empregado foi o de oiticica, pelo simples fato de ser orgânico e não favorecer a contaminação do urânio com elementos de elevada seção de choque de absorção de nêutrons térmicos.

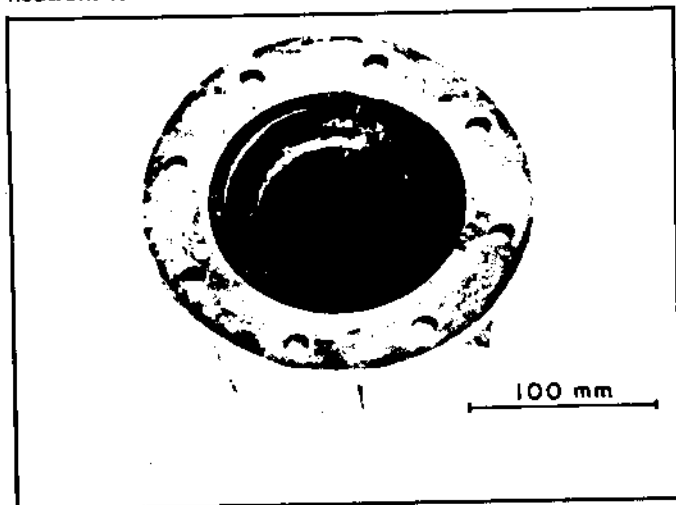


Fig. 4 - Falha no revestimento refratário, verificada após a redução.

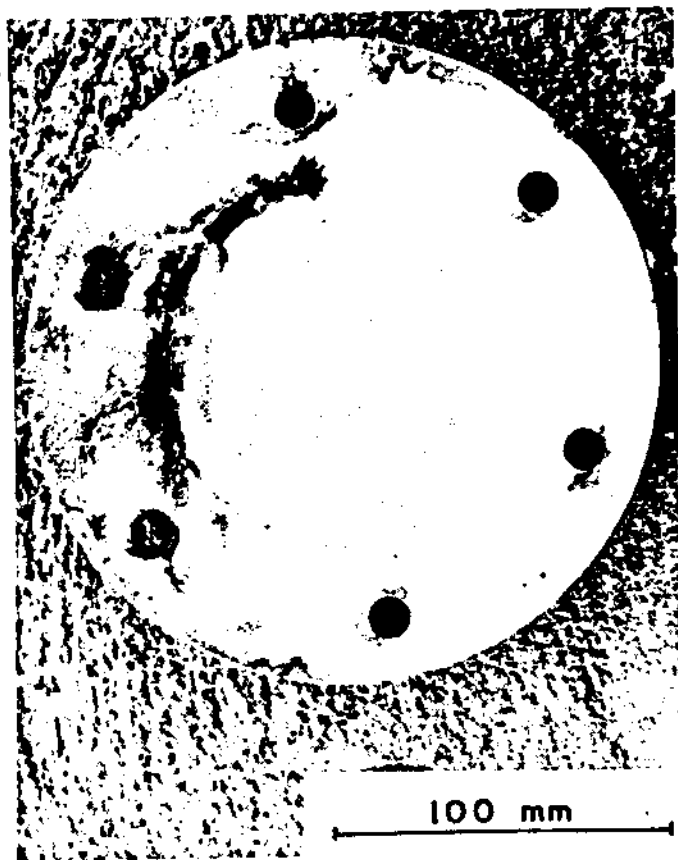


Fig. 5 - Ataque severo em tampa de bomba de redução, provocado por vazamento de escória fundida através do revestimento refratário.

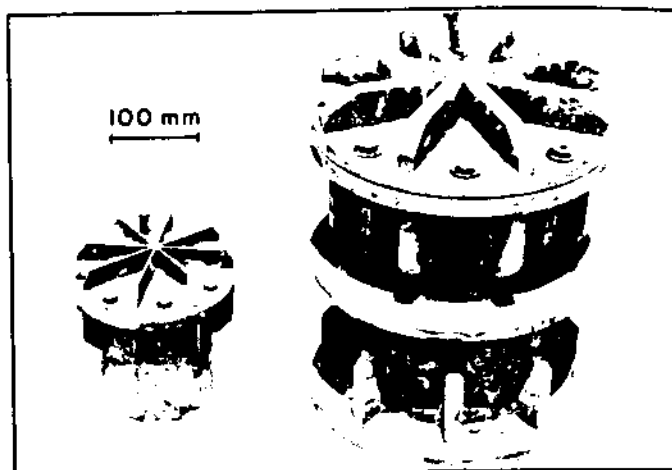


Fig. 6 - Bombas para redução de UF_4 com Mg . A capacidade de produção para a bomba menor e para a maior são respectivamente da ordem de um e dez quilogramas.

5. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

As bombas carregadas foram colocadas em um forno a temperatura ambiente e aquecidas na velocidade de aquecimento do mesmo. As reações ocorreram em temperaturas diferentes; tanto a temperatura quanto o rendimento da reação para cada tipo de revestimento de bomba são apresentados na Tabela I.

TABELA I		
Temperaturas de início e rendimentos da reação de redução para diferentes tipos de revestimentos refratários de bombas		
TIPO DE REVESTIMENTO	TEMPERATURA DE REAÇÃO (°C)	RENDIMENTO DA REDUÇÃO (%)
APISOADO DE ALUMINA	800	59,9
APISOADO DE ESCÓRIA	850	39,1
APISOADO DE GRAFITA	700	87,5

Após a reação, todas as bombas, com exceção das revestidas com escória de redução, se apresentaram intactas sem vestígios de ataque.

5.1. Revestimento

a) Escória de Redução

O apisoado de escória de redução se fragmentou permitindo infiltração da massa líquida, produto da reação, entre a parede interna da bomba e a externa do revestimento.

Na parte superior da bomba, tanto a boca como o anel de vedação se fundiram e apresentaram vestígio de urânio metálico. A parte interna do revestimento se fundiu, formando uma camada com espessura superior a metade da espessura do revestimento.

b) Alumina

O apisoado de alumina resistiu a reação não permitindo o contacto do produto da reação com o aço da parede da bomba. Uma camada de escória ficou aderente a parede interna do revestimento. Houve indicação de que ocorreu sinterização parcial do apisoado.

c) Grafita

O apisoado de grafita foi o melhor que se comportou tanto no referente a resistência mecânica, quanto no ataque da escória. Uma camada de magnésio, existente pelo excedente balanço estequiométrico, apareceu aderindo a parede interna do revestimento. Praticamente toda a escória se assentou no fundo da bomba, sobre o botão de urânio metálico.

5.2. Botão de Urânio Metálico como Produto de Reação

a) Botão obtido na Bomba Revestida com Escória de Redução
Com um rendimento bastante baixo (39,1%), conforme apresentado na Tabela I, o botão de urânio metálico, obtido na redução utilizando-se revestimento de escória, apresentou-se bastante irregular. A interface urânio-escória também não muito bem definida, causou dificuldade na separação dos produtos da reação, o que impõe dificuldades ao processo de refino. Não se observou vestígio de oxidação.

b) Botão Obtido na Bomba Revestida com Alumina

Apresentando também um rendimento considerado baixo, 59,9% o urânio metálico obtido com a bomba revestida com alumina ocorreu não só na forma de um botão, mas também como pequenas esferas distribuídas dentro da escória, o que contribui para uma maior perda no processo. A escória se apresentou bastante escura, o que pode indicar contaminação com óxido de urânio.

c) Botão Obtido na Bomba Revestida com Grafita

O botão obtido com rendimento de 87,5% foi considerado satisfatório no que diz respeito a forma, a interface com a escória e ao próprio peso. Nenhum vestígio de oxidação foi observado.

Rendimentos de até 97% puderam ser alcançados com bombas pequenas (capacidade de aproximadamente um quilo-grama de U) revestidas de grafita utilizando UF₄ de procedência nacional. Para as bombas de maior capacidade, pode-se atingir rendimentos de até 93%, produzindo-se cerca de 10 Kg de U por redução.

6. DISCUSSÃO

Independente das características pós-redução do revestimento, 4 fatores são importantes para avaliar sua aceitabilidade no processo de redução: pureza do produto, a separação metal-escória, a temperatura de pré-aquecimento e rendimento de redução; analisar-se-á cada um separadamente.

6.1. Pureza do Produto

Elementos com alta seção de choque de absorção de nêutrons, indesejáveis em materiais para aplicações nucleares, são comumente encontrados na forma de óxidos na composição de refratários comerciais usuais. O urânio, em particular, não deve ter impurezas de alta seção de choque como Ti, Fe e Cr, comuns as massas refratárias industriais(8). Exige-se assim um cuidadoso controle sobre tais massas quando empregadas para fins nucleares sob tal aspecto, os três materiais utilizados

nos apisoados do revestimento das bombas, são satisfatórios.

6.2. Separação Metal-escória

A escória cujo ponto de fusão é 1536°C, tem na fluidez um fator importante para uma boa caracterização da interface metal-escória. Um dos aspectos da reação é que os produtos se encontram no estado líquido (~1600°C) enquanto dura a reação. Sendo assim, poder-se-ia pensar que quanto mais tempo permanecesse a bomba à temperatura de reação, melhor seria para a separação metal-escória, o que seria favorecido pelo uso de refratários mais isolantes. Porém, justamente para a reação em bomba revestida com apisoado de alumina, melhor isolante térmico do que a grafita (Fig. 2), é que se encontrou pior separação, com esferas de urânio na escória. Um fator importante que pode explicar tal fenômeno é o excesso de magnésio presente na carga de reagentes. Como a temperatura de vaporização do magnésio é 1130°C, seria desejável que o resfriamento fosse o mais rápido possível para que o vapor de magnésio se condensasse, aliviando a pressão interna e evitando assim o rompimento. Como o urânio metálico e a escória são dois líquidos imiscíveis com grande diferença nas densidades, o tempo para a formação da interface provavelmente é muito pequeno, não havendo necessidade para um resfriamento lento. Assim, se a temperatura for mantida acima daquela correspondente a vaporização do Mg e o escape do vapor desse material ocorrer, possivelmente uma perturbação nos líquidos existirá precedendo a um resfriamento brusco. Justifica-se a não ocorrência deste fenômeno, considerando-se que tais revestimentos se fragmentaram, a ponto de ocorrer fluxo do líquido pelas rachaduras do refratário.

6.3. Temperatura de Pré-aquecimento

Tanto a velocidade quanto a temperatura final de pré-aquecimento são importantes no processo de redução por reação magnésio-térmica, quando se considera a vida média da carga da bomba. Com isto, revestimentos refratário isolantes praticamente se tornam inviáveis, quando tal fator é levado em conta. A grafita, sob este aspecto, tem as melhores condições para utilização como refratário em bombas de redução (Fig. 2).

6.4. Rendimentos da Redução

Quanto ao rendimento da redução se pode discutir, devido a um único fato bastante crítico; o desconhecimento da cinética da reação envolvida. Isto realmente dificulta bastante tentativas de correlacionar as propriedades do revestimento com o rendimento do processo de redução na busca de um modelo que descreva os fenômenos envolvidos. Neste contexto, parece que o início da reação sendo localizada, leva a maior rendimento. Tal parecer se baseia nos resultados das experiências realizadas e nos valores da condutividade térmica da carga(9) em relação aos valores correspondentes aos revestimentos.

Um outro aspecto da relação rendimento de redução-propriedades do revestimento pode ser considerado após a ocorrência da reação: foi citado no item 6.2., o resfriamento mais rápido é mais desejável e assim tal seria um fator adicional a justificar o melhor rendimento de reação, associado aos apisoados de grafita.

7. CONCLUSÕES

1. O material refratário utilizado como revestimento de bombas de redução de UF_4 a urânio metálico, por processo magnésio-térmico, influi consideravelmente nas condições dos produtos da reação.
2. Os apisoados de grafita apresentaram melhor rendimento

da redução em relação aos apisoados de alumina e aqueles utilizando a escória do processo, possivelmente devido a maior condutividade térmica dos primeiros.

3. A resistência do apisoado de grafita é muito superior a dos apisoados de alumina e escória, não apresentando sinais de rompimento e infiltração dos produtos da reação em seu interior.

Referências

8. BIBLIOGRAFIA

- (1) H. A. Wilhelm — "The Preparation of Uranium Metal by the Reduction of Uranium Tetrafluoride with Magnesium". Proc. Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, vol. 8, p. 162-174, 1956.
- (2) C. T. de Freitas — "Redução de Tetra-Fluoreto de Urânio por Magnésio; Estudo Experimental da Influência de Algumas Variáveis, Rev. ABM, vol. 24, nº 123, fevereiro, p. 131-137, 1968.
- (3) C. T. de Freitas et.al. — "Fusão e Lingotagem de Urânio sob Vácuo em Forno Elétrico de Laboratório", Rev. ABM, vol. 24, nº 125, abril, p. 273-280, 1968.
- (4) E. Moraes, J. D. T. Capacchi — "Nota Preliminar sobre o Emprego de Apisoados a Base de MgO para Revestimentos de Bombas de Redução de UF_4 por Mg ", Rev. ABM, vol. 25, nº 145, dezembro, p. 953-959, 1969.
- (5) W. D. Wilkinson — "Uranium Metallurgy", Interscience Publishers, N.Y., p. 172, 1962.
- (6) K. O. Beatty Jr., O. R. Magoteaux — "Thermal Conditions in the Bomb Reduction of UF_4 Metal", relatório NLCO-771, 10 de junho de 1959.
- (7) C. A. New Jr., G. Brodi, D. L. Elston, J. H. Trapp, O. R. Magoteaux — "A Semicontinuous Process for the Reduction of Uranium Tetrafluoride with Magnesium", relatório NLCO-922, 22 de abril de 1965.
- (8) W. D. Kingery — "Introduction to Ceramics", John Wiley and sons Inc., N.Y., p. 427, 1960.
- (9) K. O. Beatty Jr. — "Thermal Diffusivities and Conductivities of Green Salt-Magnesium Blends, Dolomite and Slag", relatório FMPC-471, 01 de julho de 1954.