

# ESTUDOS TÉRMICOS E FÍSICOS PARA VIABILIZAR A REDUÇÃO METALOTÉRMICA DE URÂNIO METÁLICO A PARTIR DE UF<sub>4</sub>

A. M. Saliba-Silva<sup>1</sup>, I. C. Martins<sup>1</sup>, E. T. Oliveira<sup>1</sup>, J. V. Pereira<sup>1</sup>, M. Durazzo<sup>1</sup>,

<sup>1</sup> Centro do Combustível Nuclear, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-ipen/cnen-SP  
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 CEP 05508-900, São Paulo/SP – saliba@ipen.br

## RESUMO

O presente trabalho descreve experimentações térmicas e adequações físicas realizadas para viabilizar o processo de produção de redução metalotérmica de urânio metálico, enriquecido a 20% U<sup>235</sup>, obtido com pureza nuclear, em quantidades reduzidas (1000g de urânio) e seguras para fabricação de elementos combustíveis. A produção do urânio metálico é necessária na fabricação de elementos combustíveis à base de siliceto de urânio (intermetálico U<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>) e 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.

**Descritores:** urânio metálico; magnesioterapia; combustível nuclear.

## INTRODUÇÃO

A produção de urânio metálico é necessária para se produzir o intermetálico U<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> que é a base moderna para se obter o combustível nuclear utilizado em reatores nucleares de pesquisa [1,2,3,4]. 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<sub>4</sub>. 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<sub>5</sub>, por metalotermia de UO<sub>2</sub> por Ca e Mg e, também, por metalotermia de UF<sub>4</sub> por Ca e Mg. O IPEN, em processo de nacionalização do ciclo do combustível nuclear para reatores de

## ABSTRACT

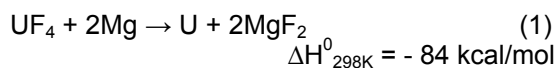
This work presents experimental description of thermal and physical studies in order to attain a practical production process by metalothermic reduction of metallic uranium enriched to 20% U<sup>235</sup>, with adequate nuclear purity, in reduced amounts (1000g of uranium) and with radioactive safety. Metallic uranium is needed to produce nuclear fuel elements based on uranium silicide (intermetallic U<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>). 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.

pesquisa, optou pelo processo magnesiotérmico de tetrafluoreto de urânio (UF<sub>4</sub>), por ser um processo mais seguro e econômico que a calcioterapia, para o contexto brasileiro. 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.

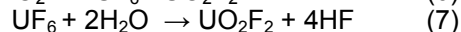
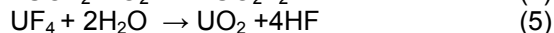
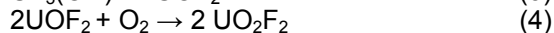
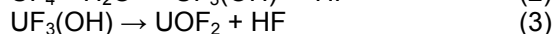
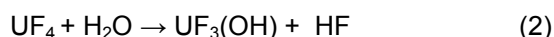
A magnesioterapia emprega o magnésio metálico como redutor químico do urânio. Ele é misturado, com excesso estequiométrico, ao tetrafluoreto de urânio (UF<sub>4</sub>), que é produzido por via úmida a partir do UF<sub>6</sub> hidrolisado em solução de HF e reduzido por cloreto estânico a UF<sub>4</sub> [2,3]. UF<sub>4</sub> é uma

substância esverdeada que, misturada ao magnésio, pode ser reduzida a urânio metálico. Essa reação é intensamente exotérmica. A equação da reação é:

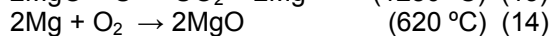
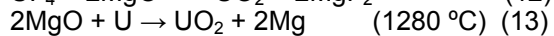
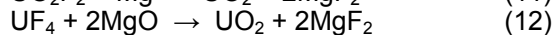
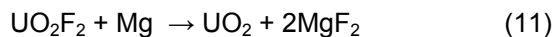
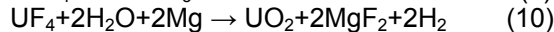
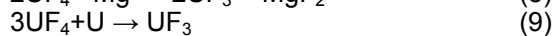


Os produtos da reação utilizam o calor exotérmico resultante e se fundem formando o lingote de urânio no fundo do cadinho. A escória sobrenadante, formada basicamente de  $\text{MgF}_2$ , solidifica-se no topo do lingote. Considerando-se os cálculos de Rand e Kubaschewski [7], a soma do calor produzido pela reação e o calor latente para fusão dos produtos resulta em um calor de reação de -49,85 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 dos produtos de reação, tem-se que o aumento possível de temperatura seria apenas 1017°C (esse calor médio de aquecimento é baseado na água, como referência calorimétrica, que usa 7 cal/°C para cada átomo-grama. No caso de  $2\text{MgF}_2 + \text{U}$  tem-se 7 átomos presentes, que necessitam portanto, 49 cal/°C [7]). No entanto, esse calor não é suficiente para se chegar à fusão dos produtos da reação - U funde a 1132°C e o  $\text{MgF}_2$  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 Willians [5] 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:

1- Na presença de umidade:



2- Outras reações indesejáveis:



Como se pode depreender, pelas reações de 2 a 15, há formação potencial de vários produtos indesejáveis ( $\text{UO}_2$ ,  $\text{UO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{UF}_3$ ,  $\text{MgO}$  e  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ ) 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:

a) **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.

b) **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.

c) **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.

d) **carregamento e descarregamento.** O carregamento dos reagentes ( $\text{UF}_4 + \text{Mg}$ ) da redução deve ser feito dentro de uma caixa de luvas para evitar higroscopia e contaminação da carga com  $\text{O}_2$  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 (o urânio é um material pirofórico e uma eventual queima do urânio o transforma em óxido pulverulento altamente tóxico e danoso à saúde, quando inalados).

e) **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 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.

## EXPERIMENTAL

### 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 (o reator é também denominado bomba de redução) 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 (teoricamente, a massa segura de urânio poderia atingir 2200g), 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.

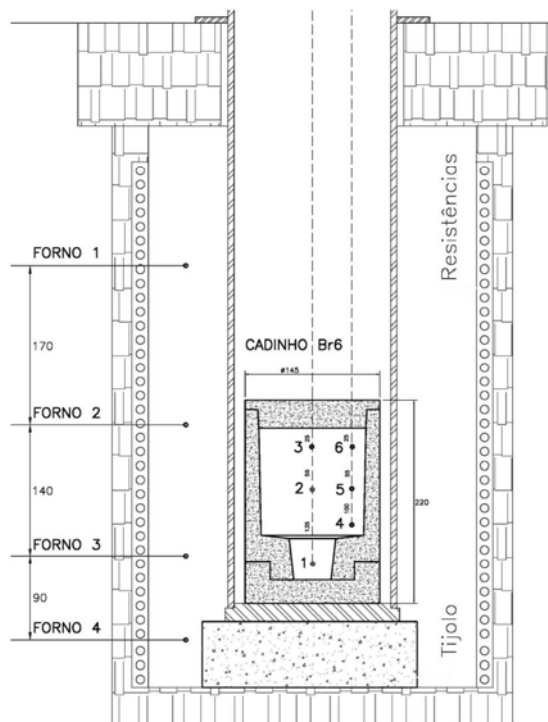


Figura 1 – Montagem esquemática do sistema reator + cadinho inserido no forno poço do sistema IPEN.

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 térmica, 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  $1815 \pm 5g$  da mistura  $UF_4 + Mg$  ( $1540 \pm 1g$  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 atm > 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 para que ocorra a ignição da reação. 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 570-620°C, o que confere indiretamente uma maior fluidez aos produtos de 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.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **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:

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 do 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**

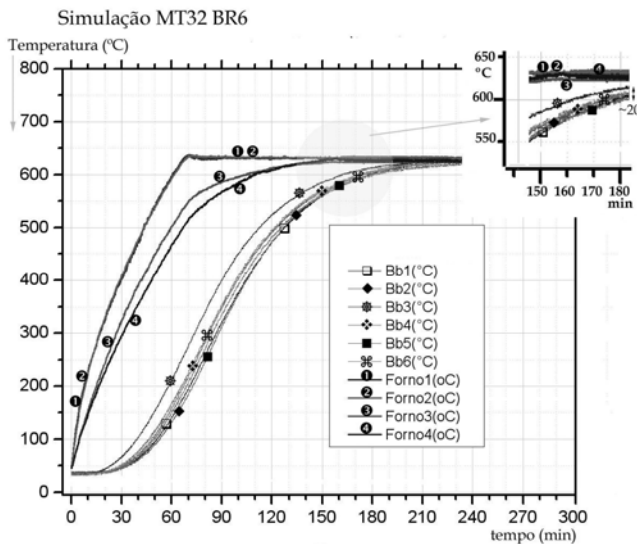
Utilizou-se o sistema IPEN para experimentação prática da magnesiotermia. Ele consiste, portanto, em se utilizar os parâmetros físicos mostrados na figura 1 e os parâmetros térmicos mostrados na figura 2. Após várias experimentações com o Sistema IPEN constatou-se a eficácia do processo da redução magnesiotérmica de urânio enriquecido. Os resultados estatísticos desse processo serão discutidos oportunamente em um trabalho futuro. Exemplificando através de

**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 $Al_3O_2+Al$	<b>Negativo</b> - 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 $Al_3O_2+Al$	<b>Negativo</b> - 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 $Al_3O_2+Al$	<b>Positivo</b> – As curvas internas de todas as regiões atingiram o ponto de ignição com diferenças máximas de 20°C em aprox. 180 min.

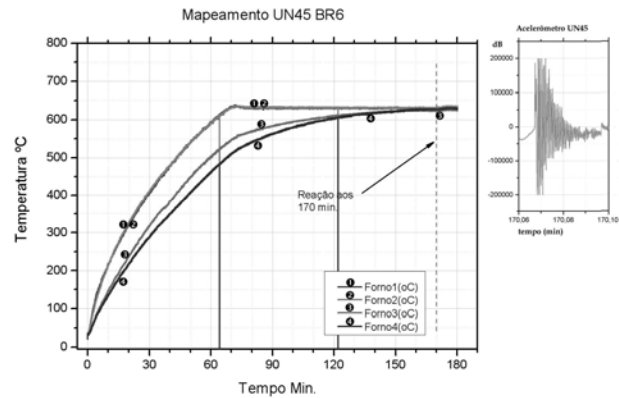
um experimento considerado como reproduzível, citam-se os resultados térmicos e sonoros da redução UN45 BR6 apresentado na figura 3.

Quimicamente, um menor tempo de aquecimento contribui para uma menor vaporização do magnésio que sairia de seus



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

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.



**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.

sítios de reação para outras regiões do cadinho. Maiores tempos de encharque podem promover sinterizações do  $UF_4$ , 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  $10^{-1}$ s 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  $MgF_2$  (escória) e o urânio metálico.

## CONCLUSÕES

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  $UF_4$ , 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 delinear os parâmetros físicos e térmicos do Sistema IPEN de redução de urânio, permitiu-se então que se aperfeiçoassem 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 sistemas 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] 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
- [6] KATZ, J.K.; SEABORG, G.T., The Actinide Elements London: Methuen &Co. Ltd, 1957, p. 120-133
- [7] RAND, M.H.; KUBASCHEWSKI, O., The Thermochemical Properties of Uranium Compounds London: Oliver & Boyd, 1963, p.81-82