



EMPREGO DA TERMODINÂMICA NA PREVISÃO DE REAÇÕES ENCONTRADAS NO DESENVOLVIMENTO DE REATORES NUCLEARES DE COMBUSTÍVEL METÁLICO LÍQUIDO

RICHARD M. BIDWELL

Publicação IEA N.º 88
Janeiro — 1965

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal 11049 (Pinheiros)
CIDADE UNIVERSITÁRIA "ARMANDO DE SALLES OLIVEIRA"
SÃO PAULO — BRASIL

EMPREGO DA TERMODINÂMICA NA PREVISÃO DE REAÇÕES ENCONTRADAS NO
DESENVOLVIMENTO DE REATORES NUCLEARES DE COMBUSTÍVEL METÁLICO
LÍQUIDO

por

RICHARD M. BIDWELL

DIVISÃO DE METALURGIA NUCLEAR
INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
São Paulo - Brasil

Publicação IEA Nº 88
Janeiro 1965

Separata de "METALURGIA-REVISTA DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE
METAIS", v. 21, nº 86, janeiro, p. 71-78, 1965.

Comissão Nacional de Energia Nuclear

Presidente: Prof. Luiz Cintra do Prado

Universidade de São Paulo

Reitor: Prof. Luiz Antonio da Gama e Silva

Instituto de Energia Atômica

Diretor: Prof. Rômulo Ribeiro Pieroni

Conselho Técnico-Científico do IEA

Prof. José Moura Gonçalves

Prof. Walter Borzani

Prof. Rui Ribeiro Franco

Prof. Theodoreto H.I. de Arruda Souto

} pela USP

} pela CNEN

Divisões Didático-Científicas:

Div. de Física Nuclear: Prof. Marcello D. S. Santos

Div. de Engenharia de Reatores: Prof. Tharcisio D. S. Santos

Div. de Ensino e Formação: Prof. Luiz Cintra do Prado (licenciado)

Div. de Radioquímica: Prof. Fausto Walter de Lima

Div. de Radiobiologia: Prof. Rômulo Ribeiro Pieroni

Div. de Metalurgia Nuclear: Prof. Tharcisio D. S. Santos

Div. de Engenharia Química: Prof. Kazimiers J. Brill

RESUMEN

El autor analiza el empleo de la termodinámica en la previsión de numerosas reacciones de interés para el desarrollo de reactores que utilizan combustible metálico líquido. La interpretación de una serie de fenómenos encontrados en el desarrollo de esos reactores es facilitada por la utilización de los datos termodinámicos, principalmente en lo que se refiere al comportamiento de impurezas que normalmente constituyen soluciones sólidas intersticiales con los metales de las capsulas que contienen el combustible metálico líquido.

Estudió también problemas relacionados con el reproceso pirometalúrgico del combustible después de utilizado parcialmente y por fin, examinó la técnica de purificación del metal por medio de evaporación de monóxido (sacrificial deoxidation), mostrando la buena concordancia entre las previsiones teóricas basadas en los cálculos termodinámicos y los resultados experimentales.

SOMMAIRE

L'auteur analyse l'emploi de la thermodynamique dans la prévision de réactions qui intéressent au développement de réacteurs à combustibles métalliques liquides.

L'interprétation de certains phénomènes trouvés dans le développement de ces réacteurs, est facilité par l'usage des données thermodynamiques surtout quant au comportement d'impuretés qui forment des solutions solides interstitielles avec les métaux des capsules qui contiennent le combustible métallique solide.

L'auteur étudie aussi les problèmes reliés au traitement pyrométalúrgique du combustible après son utilisation

partielle et, il a encore examiné la technique de purification du métal par évaporation du monoxyde (sacrificial deoxidation), dont l'accord est constaté entre les prévisions théoriques d'après les calculs thermodynamiques et les résultats expérimentaux.

ABSTRACT

① The author studies the use of thermodynamics to foresee many reactions of interest for the development of reactors utilizing liquid metal fuel. The explanation for a series of phenomena that occurred during the development of these reactors is simplified through the utilization of thermodynamic data mainly concerning to the behavior of impurities which constitute normally interstitial solid solutions with the metals of the jackets which contain the liquid metal fuel.

Problems related to the pyro metallurgical reprocessing of the partially utilized fuel and the sacrificial deoxidation technique used to refine the metal were also investigated. The obtained results show good agreement between the theoretical forecast based upon thermodynamic calculations and the experimental results.

RESUMEN

El autor analiza el empleo de la termodinámica en la previsión de numerosas reacciones de interés para el desarrollo de reactores que utilizan combustible metálico líquido. La interpretación de una serie de fenómenos encontrados en el desarrollo de esos reactores es facilitada por la utilización de los datos termodinámicos, principalmente en lo que se refiere al comportamiento de impurezas que normalmente constituyen soluciones sólidas intersticiales con los metales de las capsulas que contienen el combustible metálico líquido.

Estudió también problemas relacionados con el reproceso piro-metalurgico del combustible después de utilizado parcialmente y por fin, examinó la técnica de purificación del metal por medio de evaporación de monóxido (sacrificial deoxidation), mostrando la buena concordancia entre las previsiones teóricas basadas en los cálculos termodinámicos y los resultados experimentales.

SOMMAIRE

L'auteur analyse l'emploi de la thermodynamique dans la prévision de réactions qui intéressent au développement de réacteurs à combustibles métalliques liquides. ©

L'interprétation de certains phénomènes trouvés dans le développement de ces réacteurs, est facilité par l'usage des données thermodynamiques surtout quant au comportement d'impuretés qui forment des solutions solides interstitielles avec les métaux des capsules qui contiennent le combustible métallique solide.

L'auteur étudie aussi les problèmes reliés au traitement pyro-métalurgique du combustible après son utilisation

partielle et, il a encore examiné la technique de purification du métal par évaporation du monoxyde (sacrificial deoxidation), dont l'accord est constaté entre les prévisions théoriques d'après les calculs thermodynamiques et les résultats expérimentaux.

ABSTRACT

The author studies the use of thermodynamics to foresee many reactions of interest for the development of reactors utilizing liquid metal fuel. The explanation for a series of phenomena that occurred during the development of these reactors is simplified through the utilization of thermodynamic data mainly concerning to the behavior of impurities which constitute normally interstitial solid solutions with the metals of the jackets which contain the liquid metal fuel.

Problems related to the pyro metallurgical reprocessing of the partially utilized fuel, and the sacrificial deoxidation technique used to refine the metal were also investigated. The obtained results show good agreement between the theoretical forecast based upon thermodynamic calculations and the experimental results.

EMPREGO DA TERMODINÂMICA NA PREVISÃO DE REAÇÕES ENCONTRADAS NO DESENVOLVIMENTO DE REATORES NUCLEARES DE COMBUSTÍVEL METÁLICO LÍQUIDO ⁽¹⁾ ⁽²⁾

RICHARD M. BIDWELL ⁽³⁾

RESUMO

Analisa o autor o emprego da termodinâmica na previsão de numerosas reações de interesse para o desenvolvimento de reatores que utilizam combustível metálico líquido. A interpretação de uma série de fenômenos encontrados no desenvolvimento desses reatores é facilitada pela utilização dos dados termodinâmicos, principalmente no que se refere ao comportamento de impurezas que normalmente constituem soluções sólidas intersticiais com os metais das cápsulas que contêm o combustível metálico líquido.

Estudou ainda problemas relacionados com o reprocessamento pirometalúrgico do combustível depois de parcialmente utilizado, e, por fim, examinou a técnica de purificação do metal por meio de evaporação de monóxido ("sacrificial de-oxidation"), mostrando a boa concordância entre as previsões teóricas baseadas nos cálculos termodinâmicos e os resultados experimentais.

1. INTRODUÇÃO

A utilização de dados termodinâmicos na previsão de várias reações químicas e metalúrgicas será ilustrada através da análise de problemas pouco comuns que foram encontrados durante o desenvolvimento de certos reatores de vanguarda alimentados com combustível metálico líquido, particularmente o reator LAMPRE-I. A interpretação adequada das reações previstas com base nos dados termodinâmicos permitiu economizar não somente número considerável de homens-ano de trabalho, como também aparelhamento e materiais, evitando-se assim não só dificuldade de operação como prolongadas investigações de caráter preliminar.

O LAMPRE-I, que entrou em criticalidade pela primeira vez há dois anos, é o primeiro reator nuclear a operar com combustível de metal líquido ^{1, 2}. Seu caroço é constituído por cerca de 140 cápsulas cilíndricas de 20 cm de altura e 1 cm de diâmetro, de tântalo de baixo teor de tungstênio. Cada cápsula encerra 175 g de liga de plutônio com 10% (concentração atômica) de ferro, a liga sendo mantida no estado líquido durante a sua permanência no reator. O agente resfriador é sódio líquido, que, e como será mostrado mais adiante, deve ter alta pureza. A tem-

peratura normal de operação do reator é de cerca de 900 °K.

2. REMOÇÃO DE IMPUREZAS DE METAIS LÍQUIDOS

Quando o equipamento trabalha em temperatura elevada, é sempre importante considerar os efeitos da circunvizinhança tanto quanto as interações dos diferentes materiais essenciais para a operação e para servir de recipiente. O comportamento dos gases pode ser previsto de forma relativamente simples: formam compostos com os metais ou formam soluções sólidas intersticiais. Parece provável que sempre existirão gases atmosféricos (oxigênio, nitrogênio e hidrogênio) nos reatores de metal líquido, seja em decorrência de vazamentos, seja pela difusão através das paredes. Será sempre conveniente se procurar determinar as quantidades que possam assim entrar. Se forem suficientemente grandes para que possam prejudicar a operação normal, existem técnicas para impedir a difusão, o que exige, entretanto, estruturas muito complicadas.

No caso do reator LAMPRE, calculou-se que quase 200 g de nitrogênio podem entrar por difusão no sistema, por ano, além de massas menores de oxigênio e de hidrogênio. Foi estudado também o destino desses gases, bem como das impurezas presentes inicialmente, a fim de se prever os efeitos indesejáveis, principalmente a fragilização dos metais e a precipitação de compostos nas fases líquidas.

A necessidade dessa previsão foi determinada por um acidente logo após o início da operação do LAMPRE-I. Depois de ter estado o reator algum tempo em temperatura elevada, apareceram rapidamente algumas centenas de litros

(1) Contribuição Técnica nº 547. Apresentada ao XVIII Congresso Anual da Associação Brasileira de Metais; Belo Horizonte, julho de 1963.

(2) As pesquisas descritas neste trabalho foram feitas no "Los Alamos Scientific Laboratory" sob os auspícios da "Atomic Energy Commission", dos Estados Unidos.

(3) Membro da ABM; Consultor da "Agência Internacional de Energia Atômica" junto à Comissão Nacional de Energia Nuclear, Divisão de Metalurgia Nuclear, Instituto de Energia Atômica, São Paulo, SP. Em licença da Divisão de Reatores de Potência do "Los Alamos Scientific Laboratory", Los Alamos, New Mexico, Estados Unidos da América do Norte.

É claro que não se deve deixar que a concentração de oxigênio no tântalo do caroço do reator atinja a saturação, porquanto a precipitação de óxido nos grãos causaria a fragilidade do metal. Substituindo-se a concentração de oxigênio no tântalo na equação (5), encontrou-se que a concentração de oxigênio no sódio seria de 6,5 ppm (tabela III). Em consequência, o dispositivo de purificação a quente ("hot trap") deve ser capaz de reduzir o conteúdo de oxigênio abaixo desse limite.

TABELA III — Concentrações de oxigênio em reatores purificados por metais aquecidos

	Reator, 800 °K	Dispositivo aquecido a 1000 °K
Purificado por tântalo:		
em Ta, a/o	2,5	0,85
em Na, ppm	0,18	0,18
Purificado por zircônio:		
em Zr	—	Saturado
em Na, ppm	3.10^{-8}	2.10^{-8}
em Ta, a/o	3.10^{-10}	—
em Pu (fração saturada)	0,03	—

Calculando-se as condições existentes quando o sódio que contivesse 6,5 ppm de oxigênio atingisse o dispositivo quente a 1.000°K, verificou-se que não somente o tântalo estaria aí não saturado como de fato conteria menos oxigênio que o tântalo do caroço do reator. Nessas condições, de fato o tântalo não teria efeito protetor.

Para que o dispositivo de purificação se torne eficaz, parece que se deveria escolher metal mais ativo que o tântalo, talvez mesmo devendo ser mais ativo que o plutônio. Embora parecesse ser mais adequado o tório do ponto de vista químico, foi decidido evitar as indicações falsas que resultariam de vazamentos que decorreriam de material físsil nos dispositivos a quente. O emprego do zircônio pareceu mais lógico, não só por ser metal facilmente disponível, como porque é igualmente insolúvel em sódio e porque sua afinidade com o oxigênio é igual à do plutônio. Os cálculos foram repetidos, admitindo-se que o zircônio estivesse saturado de oxigênio no purificador a quente*, uma vez que, se o metal absorvedor ficasse limitado à região de solubilidade sólida, teria sido muito pequena a capacidade do

detector. A concentração de oxigênio no sódio em equilíbrio com o detector caiu a 2.10^{-6} ppm, e nas partes de tântalo do reator a 5.10^{-4} ppm (em concentração atômica). Diversos dados experimentais demonstraram que o tântalo não é fragilizado senão quando o teor de oxigênio passa bastante de 2000 ppm.

Ainda que no equilíbrio ideal neste sistema o oxigênio tenda a ir no plutônio em vez de no zircônio, sua velocidade de difusão através das paredes de tântalo é tão baixa a 800°K que a quantidade transferida ao combustível será desprezível se o dispositivo de purificação operar eficazmente.

Pode-se assim prever que os detectores a quente com zircônio protegeriam convenientemente tanto o tântalo como o plutônio quanto à precipitação causada pelo oxigênio, conclusão essa que foi comprovada pelo funcionamento do LAMPRE-I continuamente durante dezessete meses sem que surgissem dificuldades devidas a essa causa.

3. REPROCESSAMENTO PIROMETALÚRGICO DE COMBUSTÍVEIS COM PLUTÔNIO

Já que todos os reatores nucleares presentemente em operação necessitam ter seu combustível reprocessado depois que uns poucos por cento de seus átomos tenham sido queimados, o desenvolvimento de qualquer combustível novo exige correspondentemente um processo que permita recuperar o combustível não queimado. No caso do reator LAMPRE, tal processo tinha sido desenvolvido completamente, antes de ter sido terminado o reator.

A recuperação do plutônio é realizada através de uma série de processos pirometalúrgicos, para cujo desenvolvimento os estudos termodinâmicos desempenharam um papel importante. A primeira etapa consiste na oxidação dos metais mais reativos e na lixiviação dos ânions por cloreto de magnésio em solução fundida de cloretos alcalinos, processo este idealizado por Leary e colaboradores⁶, de Los Alamos.

As energias-livre de formação dos vários cloretos líquidos que interessam estão reproduzidas na tabela IV para os metais de liga mais frequentes e para os principais produtos de fissão. Todos os metais acima do magnésio são oxidados pelo cloreto de magnésio, os cloretos resultantes passando assim à solução fundida de cloretos. Como os sais halogenados dos metais alcalinos e alcalino-terrosos são sempre mais estáveis do ponto de vista termodinâmico que os sais correspondentes de plutônio, bem como os dos metais densos, e, como além disso, são miscíveis entre si, todos os íons de haletos de produtos de fissão passarão à solução fundida de sais.

* Sendo o oxigênio muito solúvel em zircônio, o uso da lei de Henry (Equação 3) daria somente uma aproximação grosseira com soluções não-saturadas de oxigênio em zircônio.

TABELA IV — Energias livres de formação padrões para cloretos líquidos a 1000°K

Sal	$-\Delta F^\circ/\text{Cl}$
BaCl ₂	82
RbCl	82
NaCl	76
LaCl ₃	68
CeCl ₃	66
PuCl ₃	59
MgCl ₂	58
ZrCl ₂	56
SnCl ₂	28
FeCl ₂	27
MoCl ₂	7

Embora sejam sensivelmente iguais as energias-livre de formação dos cloretos de magnésio e de plutônio, a oxidação do plutônio é dificultada pela tendência de formar compostos como Pu₃Fe com os metais de transição da liga combustível, o que determina o abaixamento de sua energia livre parcial molar na liga.

Um método para a remoção dos metais mais ativos que o plutônio e que evita ter de se manipular o magnésio na fase ligada, consiste no tratamento de uma liga, ferro-plutônio por exemplo, com cloreto ferroso. Esse processo, combinado com a extração por mercúrio e precipitação de um composto intermetálico mercúrio-plutônio, foi utilizado por Bowersox e Leary⁸, quando efetuaram a separação provavelmente mais completa até hoje obtida de plutônio dos produtos de fissão. Sua principal desvantagem reside em que é necessário se conhecer previamente o teor de produtos de fissão no combustível gasto, porquanto o excesso de cloreto ferroso, além do necessário para oxidar os metais mais ativos, oxidaria também o plutônio.

Uma outra alternativa para separar o plutônio dos produtos de fissão, consistiria em oxidação seletiva e gradual do combustível gasto. Os metais alcalinos e alcalino-terrosos, bem como as terras raras, seriam eliminados inicialmente por meio de cloreto de magnésio. O tratamento da fase metálica separada com escória que contivesse cloreto ferroso, oxidaria em seguida o plutônio e o magnésio, constituindo uma solução fundida de cloretos, a partir da qual o plutônio poderia ser recuperado por eletrólise. Muitos outros cloretos, principalmente o de zircônio, poderiam permitir separação mais seletiva, mas o cloreto ferroso apresenta sobre aquêla a

vantagem de não introduzir metal estranho ao sistema.

Embora não consiga esse processo o ideal de evitar totalmente a oxidação do plutônio, o processo leva-o diretamente à solução fundida de cloretos, evitando tôdas as dificuldades que decorreriam da desidratação de sal obtido por via aquosa.

Qualquer que seja o processo usado dentre os mencionados, parte ou todo o plutônio é oxidado, passando assim à fase de sais fundidos. A recuperação desse plutônio é executada por um processo eletrolítico com características especiais⁹. A solução de sais fundidos é colocada em uma célula eletrolítica com anodo de grafita e catodo de ferro, ou de metal semelhante, dependendo da liga utilizada no reator. Estes metais de transição são todos caracterizados por formarem eutéticos de baixo ponto de fusão, a cerca de 90 a/o de plutônio. Na deposição eletrolítica, o plutônio dissolve o metal da superfície do catodo e o líquido quase-eutético resultante é vazado num cadinho colocado sob o catodo. Se o combustível a ser reconstituído for uma liga com cobalto ou outro metal, dever-se-á empregar catodo desse metal.

4. DESOXIDAÇÃO POR EVAPORAÇÃO DE SUB-ÓXIDOS

Os metais refratários utilizados na construção de aparelhos sujeitos a temperaturas muito elevadas, tais como reatores nucleares de metal líquido e motores de foguete, são habitualmente refinados por fusão sob arco ou pela técnica ainda mais drástica de fusão sob feixe de electrons. Nesses processos, a maior parte das impurezas metálicas é eliminada em virtude de serem suas pressões de vapor suficientemente elevadas para permitir sua evaporação seletiva, baixando assim no metal residual as impurezas a níveis de apenas algumas partes por milhão.

Os elementos intersticiais, tais como oxigênio, nitrogênio, hidrogênio e carbono, são também eliminados pela fusão sob feixe de electrons. Verificou-se em muitos casos que, quando o metal é assim desoxidado, o oxigênio sai, não na forma elementar, mas na de sub-óxido gasoso do metal. Constatou-se, por exemplo, que aquecendo-se tântalo na faixa de 2000 a 3000°K, o composto principal evaporado é o sub-óxido TaO, e isso permite baixar o teor de oxigênio a cerca de 20 ppm. O processo é também conhecido pela designação "sacrificial deoxidation", uma vez que parte do metal é assim retirado do sistema.

Um processo mais elaborado consiste em se adicionar elemento que produza um monóxido de pressão de vapor ainda maior que a do TaO, sacrificando-se assim o aditivo em lugar do tântalo, e, além disso, possibilitando-se o emprego de

O autor registra a colaboração de H. M. Haydt e de T. D. de Souza Santos na adaptação do texto à versão em português.

BIBLIOGRAFIA

1. SWICKARD, E. O. — *Los Alamos Molten Plutonium Reactor Experiment (LAMPRE) Hazard Report*. LA-2327 (28 dezembro 1959).
2. BIDWELL, R. M. — *Desenvolvimento de ligas de tântalo para cápsulas para plutônio líquido*. ABM-Boletim, v. 19, págs. 539-555, 1963.
3. MULFORD, R. N. R. & STURDY, G. E. — *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 3449 (1955).
4. SCHONFELD, F. W. et al. — *Plutonium Constitutional Diagrams*. *Prog. in Nuclear Energy Ser.*, v. 2, 579-599 (1959).
5. SALMON, O. N. & CASHMAN, T. J. Jr. — *Solubility of Sodium Monoxide in Liquid Sodium*. KAPL — 1653 (30 novembro 1956).
- 5a. VAUGHAN, D. A., STEWART, O. M. & SCHWARTZ, C. M. — *Determination of Interstitial Solid Solubility Limit in Tantalum and Identification of the Precipitate Phases*. *Trans. Metallurgical Soc. AIME* 221, 937-946 (1961).
6. LEARY, J. A. et al. — *Pyrometallurgical purification of plutonium reactor fuels*. *Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy*, Geneva, 1958. P/529, 17, 376 (1958).
7. BREDIG, M. A. et al. — *Miscibility of liquid metals with salts*. *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 1454 (1955). *J. Phys. Chem.*, 64, 64 (1960).
8. BOWERSOX, D. F. & LEARY, J. A. — *Purification of plutonium fuels by mercury processing*. LAMS-2518 (Nov. 1960).
9. BJORKLUND, C. W. et al. — *Methods and means for electrolytic purification of plutonium*. Patente norte-americana 2.923.670 (2 de fevereiro de 1960).
10. SMITH, H. R., Jr. — *Electron Bombardment Melting Techniques*, em *Vacuum Metallurgy*, redator R. F. Bunshah, Reinhold Publishing Corp., New York, 1958.
11. HOLLEY, C. E., Jr. — *Comunicação pessoal*.
12. STULL, D. R. & SINKE, G. C. — *Thermodynamic Properties of the Elements*. American Chemical Society, New York, 1956.
13. COUGHLIN, J. P. — *Contributions to the Data of Theoretical Metallurgy*. XII. Heats and Free Energies of Formation of Inorganic Oxides. U.S. Bureau of Mines, Bulletin 542, U.S. Government Printing Office, Washington, 1954.