



REDUÇÃO DE ÓXIDO DE ZIRCÔNIO POR MAGNÉSIO COMO REDUTOR METÁLICO, TENDO ZINCO COMO SOLVENTE

*HELITON MOTTA HAYDT
THARCISIO DAMY DE SOUZA SANTOS*

PUBLICAÇÃO IEA N.º 333

Abril — 1974

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

**REDUÇÃO DE ÓXIDO DE ZIRCÔNIO POR MAGNÉSIO
COMO REDUTOR METÁLICO, TENDO ZINCO
COMO SOLVENTE⁽¹⁾⁽⁴⁾**

**Heliton Motta Haydt⁽²⁾
Tharcisio Damy de Souza Santos⁽³⁾**

**Coordenadoria de Metalurgia Nuclear
Instituto de Energia Atômica
São Paulo - Brasil**

**Publicação IEA N^o 333
Abril - 1974**

-
- (1) Contribuição Técnica N^o 1.125. Apresentada ao XXVIII Congresso Anual da ABM; Salvador BA; junho de 1973.
- (2) Membro da ABM. M.Sc. em Engenharia Metalúrgica, Divisão de Metalurgia Nuclear, Instituto de Energia Atômica, São Paulo SP.
- (3) Membro da ABM. Chefe da Divisão de Metalurgia Nuclear, Instituto de Energia Atômica, São Paulo SP.
- (4) Este trabalho é parte da tese de doutoramento em Engenharia Metalúrgica, submetido à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Metalúrgica para o título de Doutor em Engenharia, sendo orientador do mesmo o Prof. Tharcisio Damy de Souza Santos.

Instituto de Energia Atômica

Conselho Superior

Eng.º Roberto N. Jafet – Presidente
Prof.Dr.Emilio Mattar – Vice-Presidente
Prof.Dr.José Augusto Martins
Dr.Affonso Celso Pastore
Prof.Dr.Milton Campos
Eng.º Helcio Modesto da Costa

Superintendente

Rômulo Ribeiro Pieroni

Redução de Óxido de Zircônio por Magnésio como Redutor Metálico, tendo Zinco como Solvente^{(1) (4)}

HELITON MOTTA HAYDT⁽²⁾

THARCISIO DAMY DE SOUZA SANTOS⁽³⁾

RESUMO

Foi feito um estudo da redução de óxido de zircônio tendo magnésio por redutor metálico, dissolvido em zinco líquido, que constitui a fase metálica de um sistema de líquidos heterogêneos, imiscível com uma fase formada por um banho de sais fundidos, a qual se adiciona o óxido. A parte experimental constou inicialmente de uma série de experiências em que o teor de zircônio usado foi de 1% em relação à liga Zn-Mg utilizada, tendo sido estudados como variáveis: a composição da fase metálica, a composição da fase dos sais fundidos, a temperatura de operação e o tempo de reação. Nas duas outras séries seguintes o teor de zircônio utilizado no óxido passou a ser de 10% em relação à liga Zn-Mg. Na segunda série foram estudadas as influências da composição da fase de sais fundidos e do tempo da reação, enquanto na terceira série foi alterado sucessivamente o procedimento das reduções. O melhor rendimento foi apresentado quando da colocação do óxido de zircônio de 100 malhas por polegada linear em íntimo contato com os pedaços da liga de zinco-12% magnésio, sendo a escória distribuída, inicialmente, na parte superior da carga. Resultados favoráveis também foram encontrados para as experiências em que o óxido de zircônio e o magnésio foram colocados em forma de briquete.

1. INTRODUÇÃO

O papel que o zircônio desempenha nos reatores nucleares para produção de energia elétrica acarretou grande aumento de consumo em relação à sua posição anterior entre os metais não-ferrosos. É utilizado principalmente como material de revestimento de elementos combustíveis de reatores de potência, devido à sua baixa seção de choque de absorção de neutrons e à sua boa resistência à corrosão a temperaturas elevadas, aliadas a uma boa resistência mecânica. Assim o zircônio que tinha limitado emprego até 1945, por causa do seu custo, está agora sendo produzido industrialmente devido a suas propriedades nucleares convenientes, a maior parte de sua produção sendo usada em aplicações nos reatores nucleares.

Os combustíveis nucleares são normalmente revestidos por ligas metálicas. As mais usadas nesta aplicação têm sido as ligas à base de zircônio, ou seja o zircalloy-2 (1,5% Sn; 0,12% Fe; 0,10% Cr; 0,05% Ni; zircônio restante) e zircalloy-4 (1,5% Zn; 0,12% Fe; 0,10% Cr; zircônio restante). Muitas vezes não se torna prático remover estes revestimentos antes da purificação do combustível e portanto pode ser também necessário separar e recuperar os metais do revestimento durante o processo de purificação.

No Argonne National Laboratory, EE.UU., foram realizados extensos estudos^(1, 2, 4) de reprocessamento pirometalúrgico de elementos combustíveis de reatores nucleares irradiados e consequente recuperação do urânio, do plutônio e do tório não queimado, para re-utilização no ciclo de combustíveis e separação dos produtos de fissão por um processo que utiliza como solventes, metais líquidos, nos quais são conduzidas as operações de recuperação e de purificação de uma crosta fundida. O processo do Argonne National Laboratory foi depois modificado de modo a ser usada uma escória protetora, à base de halogenetos fundidos, com a liga redutora Mg-Zn, para redução dos óxidos de urânio, de plutônio, de tório e dos produtos de fissão, onde alguns fragmentos pequenos de ZrO₂ do cadinho foram incorporados aos óxidos formadores da crosta. Esta quantidade de ZrO₂, geralmente, correspondia cerca de 1%. Nesse programa, foi examinado qual seria sua

(1) Contribuição Técnica n.º 1.125. Apresentada ao XXVIII Congresso Anual da ABM; Salvador BA; junho de 1973.

(2) Membro da ABM. M.Sc. em Engenharia Metalúrgica, Divisão de Metalurgia Nuclear, Instituto de Energia Atômica, São Paulo SP.

(3) Membro da ABM. Chefe da Divisão de Metalurgia Nuclear, Instituto de Energia Atômica, São Paulo SP.

(4) Este trabalho é parte da tese de doutoramento em Engenharia Metalúrgica, submetido à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Metalúrgica para o título de Doutor em Engenharia, sendo orientador do mesmo o Prof. Tharcisio Damy de Souza Santos.

redução a zircônio metálico na fase do processo de redução dos óxidos. Experiências de redução de fragmentos de cadinhos do ZrO_2 foram realizadas por soluções de zinco contendo 5 e 12% Mg. Embora a velocidade de redução do material do cadinho fosse maior na concentração mais rica de magnésio, as reduções de ZrO_2 realizadas exigiram tempos maiores do que os exigidos para redução completa dos óxidos de urânio, nas mesmas condições do processo.

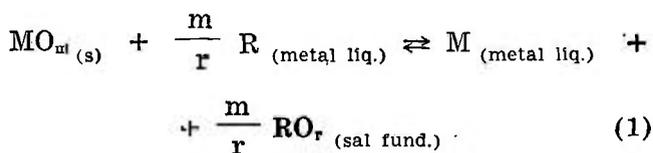
O trabalho ora apresentado constitui uma contribuição referente à redução do óxido por magnésio dissolvido em zinco líquido.

2. CONSIDERAÇÕES GERAIS

A separação por distribuição de um metal em duas fases líquidas imiscíveis, uma metálica e outra constituída por solução de sais fundidos, é possível pelo processo considerado através de controle apropriado de condições ou de reagentes. As diferenças na estabilidade dos sais fundidos oferecem a possibilidade de separação para várias substâncias. Além disso, o uso de uma escória conveniente de sais halogenetos apresenta as seguintes vantagens:

- atuar como veículo em que o óxido de magnésio, produto da reação, fica em suspensão, possibilitando uma boa separação dele para a fase metálica;
- atuar como proteção sobre o banho, de modo a permitir ser realizada a operação ao ar;
- exercer influência sobre o rendimento da redução.

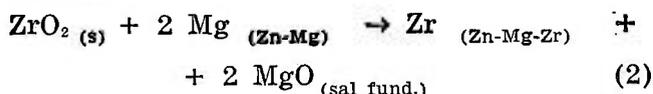
A reação de redução do óxido, que se dá na interface das fases metálicas e salina do sistema, é a seguinte:



onde,

- M = o metal a ser reduzido
- R = o redutor
- m = o número de oxidação de M, para seu óxido em suspensão na fase salina
- r = o número de oxidação de R, para seu óxido em dissolução na fase salina
- e o índice (s) indicando a fase sólida em suspensão.

Assim, para o caso de redução do óxido de zircônio, a reação é



onde a fase metálica atua como redutora e como liga base para o metal reduzido. O metal reduzido

se dissolve na fase metálica, constituindo uma liga ternária com o zinco e com o excesso de magnésio.

3. ANÁLISE DAS VARIÁVEIS DO PROCESSO DE REDUÇÃO

As variáveis do processo de redução são assim relacionadas à fase metálica, à fase de sais fundidos, à temperatura, devendo ser também considerado o efeito da agitação, em relação ao processo estático.

Fase metálica

A fase metálica contendo o magnésio e zinco como solvente desempenha o duplo papel de fase redutora e coletora do zircônio reduzido. Foi escolhido zinco em razão de não poder ele nas condições em que é realizado o processo de reduzir o ZrO_2 .

Como conseqüência do trabalho de Johnson⁽⁵⁾, que estudou as bases termodinâmicas aplicáveis à distribuição de um metal entre uma fase metálica líquida multicomponente e uma solução de sais fundidos, estudo esse ilustrado com exemplos utilizados em reprocessamento de elementos combustíveis nucleares, resulta a importante indicação de que um redutor, em solução diluída numa fase metálica líquida, considerada como pouco redutora, se torne um agente mais efetivo do que quando usado puro.

Fase de sais fundidos

O efeito da composição do banho de sais fundidos foi estudado por Knighton e Steunenberg⁽⁶⁾ para a redução de U_3O_8 ; por Hariharan, Knighton e Steunenberg⁽⁷⁾ para a redução de ThO_2 e por Knighton, Schilb e Walsh⁽⁸⁾ para a redução dos óxidos de produtos de fissão e em particular para o caso de ZrO_2 . Os resultados indicaram que a velocidade e a porcentagem de redução variaram de modo marcante com a espécie dos íons presentes na fase salina. Os melhores resultados foram obtidos quando se empregam sais de metais alcalinos e alcalino-terrosos de menor peso atômico. Foi verificado também que o anion F^- tinha influência sobre a velocidade da redução.

A fase de sais fundidos para as operações que apresentaram maiores velocidades de redução continha o cloreto de magnésio como constituinte de maior porcentagem. Embora o cloreto de magnésio possa ser usado sozinho, a sua diluição com outros cloretos é desejável para o abaixamento do ponto de fusão.

Temperatura

A faixa de temperatura fica limitada entre 700 e 850°C já que os sistemas de sais fundidos

têm pontos de fusão pouco abaixo de 700°C, enquanto que acima de 850°C a pressão de vapor do zinco é excessiva.

Knighton e Walsh⁽⁹⁾ estudaram o efeito da temperatura quando fizeram as experiências para a redução de U_3O_8 por liga de Zn-5% Mg. A velocidade de redução realmente decresceu com o abaixamento da temperatura mas os dados obtidos indicam ser pequeno o efeito dessa variável, conforme, aliás, fora previsto por Johnson⁽⁸⁾ no seu trabalho teórico de que a uma primeira aproximação, o efeito da temperatura no coeficiente de distribuição devesse ser pequeno.

Efeito da agitação

O processo para a dezincagem de chumbo desargentado Parkes, que Souza Santos⁽¹⁰⁾ apresentou em 1954, consiste na eliminação de zinco com um teor de cerca de 0,56%, contido no chumbo desargentado, pelo emprego simultâneo de escória de amolecimento contendo PbO e vapor d'água ou de ar, insuflado na solução de zinco em chumbo, em panela de ferro fundido. Por meio deste processo, foi produzido chumbo refinado contendo menos de 0,001% Zn. A velocidade de eliminação do zinco aumenta com a agitação, linearmente com a vazão de gás inerte insuflado dentro do banho, pelo menos para vazões de até 15 l/min. A sujeição do sistema constituído pela solução metálica e pela escória de amolecimento, à intensa agitação mecânica, correspondeu a aumentar grandemente a velocidade de eliminação do zinco. Nessas condições, a dezincagem pode ser realizada em tempos entre 28 e 33 vezes menores do que os correspondentes ao processo estático, nas mesmas condições de temperatura e de proporção de escória.

O efeito da agitação foi também estudado e reconhecido por Knighton e Steunenberg⁽⁹⁾ para a redução de U_3O_8 por fase metálica constituída de Zn-5% Mg, sendo a fase salina constituída por 47,5% $CaCl_2$, 47,5% $MgCl_2$ -5% $MgFe_2$, na temperatura de 750°C. Hariharam e seus colaboradores⁽⁷⁾ obtiveram resultados comparáveis na redução de óxido de tório, com o mesmo redutor metálico e à mesma temperatura de 750°C, sendo a fase salina constituída por 75% $CaCl_2$ -15% $MgCl_2$ e 10% CaF_2 .

4. PLANEJAMENTO DA PARTE EXPERIMENTAL

Na parte experimental, a primeira série de experiências foi planejada para estudar o comportamento da redução de óxido de zircônio por magnésio dissolvido em zinco, sendo o teor de zircônio de 1% em relação à liga de Zn-Mg utilizada, isto é, para a mesma concentração em que foram feitas as experiências no Argonne National

Laboratory^(1,4). Nessa série foram estudados: a composição da fase metálica; a composição da fase dos sais fundidos; a temperatura de operação; e o tempo de reação.

Na segunda série, o teor de zircônio passou a ser de 10% em relação à liga de Zn-Mg utilizada, tendo em vista o estudo da influência da composição da fase dos sais fundidos e do tempo de reação. Nessas séries, uma vez fundida a composição salina, introduzia-se inicialmente o zinco e depois o magnésio briquetado, misturado com o óxido de zircônio, à temperatura desejada, após o que era posto a funcionar o agitador pelo tempo determinado (Procedimento n.º 1).

Em virtude dos resultados obtidos, foi desenvolvida uma outra série com a finalidade de comprovar os resultados obtidos na segunda série, procurando otimizá-los. Para isso, o banho de sais fundidos passou a ser preparado anteriormente à redução a fim de ser colocada a quantidade necessária no cadinho do forno de redução, em pedaços. Foi, então, sucessivamente sendo alterado o procedimento das reduções, de modo a:

- substituir o briquete da mistura de óxido de zircônio com magnésio granulado, pela adição separada de zinco e magnésio ao banho de sais fundidos, cuja mistura era anteriormente preparada, depois de ter o forno atingido a temperatura desejada, sendo finalmente colocado o óxido de zircônio⁽¹¹⁾ (Procedimento n.º 2);
- carregar a liga Zn-Mg e a escória pré-fundida, no cadinho, posto a secar a 300°C e não na temperatura ambiente^(6,7), sendo o óxido de zircônio adicionado após o forno ter atingido a temperatura (Procedimento n.º 3);
- ser carregada a escória pré-fundida no cadinho e quando líquida, serem adicionados, em primeiro lugar o óxido de zircônio e finalmente a liga de Zn-Mg (Procedimento n.º 4);
- carregar o óxido de zircônio em íntimo contato com a liga de Zn-Mg e, por cima, a escória previamente preparada com o forno a 300°C, a carga sendo gradualmente aquecida até a temperatura da experiência⁽⁷⁾ (Procedimento n.º 5);
- carregar o óxido de zircônio em íntimo contato com a liga Zn-Mg e, por cima, a escória previamente preparada, como na condição anterior, porém, em vez de ser um pó passado na peneira de 100 malhas por polegada linear, até então utilizado, foi o óxido de zircônio compactado sendo as pastilhas resultantes trituradas, fornecendo um pó constituído de grânulos de 1 mm (Procedimento n.º 6);
- carregar a liga Zn-Mg e a escória previamente preparada com o forno a 300°C, sendo a carga gradualmente aquecida até a temperatura da experiência, quando o óxido de zircônio compactado em pastilhas foi lançado sobre o banho (Procedimento n.º 7).

5. RESULTADOS OBTIDOS

Primeira série

Na primeira série foram mantidas as seguintes condições: cadinho de carboneto de silício dentro de um cadinho de ferro fundido; 15 g de

ZrO₂ em briquete com o magnésio; velocidade de agitação de 600 rpm; atmosfera de argônio, com vazão de 3 l/min, sendo o redutor constituído de 1000 g de liga Zn-Mg, bem como a escória conforme as proporções indicadas a seguir.

Assim, foram obtidos, respectivamente:

1. Os resultados da tabela I para a influência da concentração de magnésio sobre o rendimento das reduções, sendo a escória constituída de 750 g de 47,5% (*) MgCl₂-47,5% LiCl-5% MgF₂, num tempo de 30 min.

TABELA I — Influência da concentração de magnésio sobre o rendimento das reduções

Experiência	Mg (%)	Rendimento (%)
1	12	56
2	6	11

2. Os resultados da tabela II para a influência da composição das escórias sobre o rendimento das reduções, sendo a liga redutora constituída de 88% Zn-12% Mg, num tempo de 30 min.

TABELA II — Influência da composição das escórias sobre o rendimento das reduções

Experiência	Composição (mol %)					Rendimento (%)
	MgCl ₂	LiCl	CaCl ₂	BaCl ₂	MgF ₂	
1	47,5	47,5	—	—	5,0	56
3	47,5	—	47,5	—	5,0	54
4	47,5	—	—	47,5	5,0	47
5	35,0	60,0	—	—	5,0	39
6	63,0	32,0	—	—	5,0	16
7	50,0	50,0	—	—	—	11
8 (*)	47,5	47,5	—	—	5,0	73

(*) re-utilização de escórias anteriores

3. Os resultados da tabela III para a influência da temperatura sobre o rendimento das reduções sendo a liga constituída de 88% Zn-12% Mg, a escória de 750 g de 47,5% MgCl₂-47,5% LiCl-5% MgF₂, num tempo de 30 min.

TABELA III — Influência da temperatura sobre o rendimento das reduções

Experiência	Temperatura (°C)	Rendimento (%)
1	720	56
9	800	55

(*) As composições dos sistemas de sais fundidos serão sempre dados em porcentagens molares dos constituintes.

4. Os resultados da tabela IV para a influência do tempo sobre o rendimento das reduções nas mesmas condições do item anterior.

TABELA IV — Influência do tempo sobre o rendimento das reduções

Experiência	Tempo (min)	Rendimento
10	20	55
11	30	56
11	60	66

Segunda série

Na segunda série de experiências, o teor de zircônio passou a ser de 10% em relação à liga de zinco-12% magnésio, cuja composição foi mantida constante.

Primeiramente, foi verificada a influência da fase salina, sendo substituído o MgCl₂ comercial pelo MgCl₂ anidro, proveniente das reduções de cloreto de titânio por magnésio. As condições foram as seguintes: 1000 g de fase metálica, 1000 g de escória com a composição 47,5% MgCl₂-47,5% LiCl-5% MgF₂, 150 g de óxido de zircônio no tempo de 30 min e na temperatura de 720°C, sendo a atmosfera de argônio, com a vazão de 5 l/min.

A tabela V mostra a influência do tipo do MgCl₂ empregado sobre o rendimento das reduções.

TABELA V — Influência do tipo do MgCl₂ empregado sobre o rendimento das reduções

Experiência	Tipo de MgCl ₂	Rendimento
25	comercial	21
26	anidro	38

A influência do tempo foi estudada para as mesmas condições anteriores. A tabela VI resume os resultados e compara também com os obtidos para aquela composição com os correspondentes a uma escória de 40% MgCl₂-40% LiCl-20% LiF, ambas com MgCl₂ anidro, que passou a ser utilizado até o fim das experiências. Os resultados são pouco inferiores aos achados por Knighton e Pavlik⁽¹²⁾ para concentração de 1% Zr em relação ao redutor, com exceção do rendimento para 30 min, que é equivalente. As escórias se equivalem e os rendimentos aumentaram muito pouco de 30 para 90 min.

TABELA VI — Efeito do tempo sobre o rendimento das reduções

Experiência	Composição (mol %)					Tempo (min)	Rendimento (%)
	MgCl ₂	LiCl	MgF ₂	LiF			
26	47,5	47,5	5,0	—	30	38	
27	40,0	40,0	—	20,0	30	38	
28	47,5	47,5	5,0	—	60	39	
29	40,0	40,0	—	20,0	60	35	
30	47,5	47,5	5,0	—	90	42	
31	40,0	40,0	—	20,0	90	41	

Terceira série

Com a finalidade de comprovar os resultados anteriormente obtidos, procurando otimizá-los, foi alterado o procedimento de carga sendo mantidas as condições estabelecidas para a segunda série. A comparação entre os valores obtidos e constantes da tabela VI e os encontrados pelas alterações feitas é apresentada na tabela VII.

TABELA VII — Influência do procedimento de carga e do tempo de redução sobre o rendimento das reduções

Expe-riência	Proced.	Composição (mol %)				Tempo de redução (min)	Rend. de red. (%)
		MgCl ₂	LiCl	MgF ₂	LiF		
26	1	47,5	47,5	5,0	—	30	38
28		47,5	47,5	5,0	—	60	39
27		40,0	40,0	—	20,0	30	38
29		40,0	40,0	—	20,0	60	35
50	2	47,5	47,5	5,0	—	30	27
51 (*)		47,5	47,5	5,0	—	30	26
52		47,5	47,5	5,0	—	60	34
53	3	47,5	47,5	5,0	—	30	12
54		47,5	47,5	5,0	—	60	16
55		40,0	40,0	—	20,0	30	16
56		40,0	40,0	—	20,0	60	21
57	4	47,5	47,5	5,0	—	30	6
58		47,5	47,5	5,0	—	60	22
59	5	47,5	47,5	5,0	—	30	30
60		40,0	40,0	—	20,0	60	50
61	6	40,0	40,0	—	20,0	60	28
62	7	40,0	40,0	—	20,0	60	31

(*) LiCl seco antes do preparo da escória

6. CONCLUSÕES

Em função dos resultados obtidos com as experiências realizadas, pode-se concluir que:

1. A composição da fase salina se faz sentir no rendimento do processo de redução. São fatores importantes as concentrações de magnésio e de fluor.

2. O cloreto de magnésio anidro assegurou melhores resultados do que o cloreto de magnésio comercial, hidratado, fazendo com que a escória se mantivesse com suas características inalteradas durante a operação.

3. A elevação da temperatura entre 720 e 800°C não afetou os resultados, sendo que, acima de 800°C, é observada grande perda de material de ambas as fases.

4. A relação entre as massas das fases metálicas e de sais fundidos pode interferir nos resultados. Com agitação, a relação 1:1 entre metal e escória forneceu bons resultados.

6. Para reduções realizadas durante 60 min, o melhor rendimento foi apresentado quando o óxido de zircônio, de -100 malhas por polegada linear, foi colocado em íntimo contato com os pedaços da liga de zinco-12% magnésio, sendo a escória distribuída, inicialmente, na parte superior da carga. Resultados favoráveis também foram encontrados nas experiências em que foi briquetado (em pastilhas) óxido de zircônio e magnésio de modo a favorecer o contato entre esses reagentes.

BIBLIOGRAFIA

- BURRIS JR., L. & STEUNENBERG, R. K. — Liquid Metal Solvents Process Development — Argonne National Laboratory, Chemical Engineering Division, Summary Report, abr., maio, jun., 1960, ANL-6183, pp. 39-56, 1960.
- KNIGHTON, J. B.; BURRIS JR., L. & FEDER, H. M. — Purification of Reactor Fuels Using Liquid Zinc. — Argonne National Laboratory, ANL-6223, 1961.
- BURRIS JR., L. & STEUNENBERG, R. K. — Liquid Metal Solvents Process Development. — Argonne National Laboratory, Chemical Engineering Division, Summary Report, jul.-set., 1960, ANL-6231, pp. 53-67, 1960.
- BURRIS JR., L. & STEUNENBERG, R. K. — Liquid Metal Solvents Process Development. — Argonne National Laboratory, Chemical Engineering Division, Summary Report, out.-dez., 1960, ANL-6287, pp. 48-78, 1961.
- JOHNSON, I. — Partition of Metals Between Liquid Metal Solutions and Fused Salts in Applications of Fundamental Thermodynamics to Metallurgical Process — Proceedings of the First Conference on the Thermodynamics Properties of Materials, Edit. por G. R. Fitterer, New York, pp. 153-177, 1967.
- KNIGHTON, J. B. & STEUNENBERG, R. K. — Preparation of Metals by Magnesium-Zinc Reduction. Part I. Reduction of Uranium Oxides. Argonne National Laboratory, Chemical Engineering Division, ANL-7057, pp. 7-9, 1965.
- HARIHARAN, A. V.; KNIGHTON, J. B. & STEUNENBERG, R. K. — Preparation of Metals by Magnesium-Zinc Reduction. Part II. Reduction of Thorium Oxide. — Argonne National Laboratory, Chemical Engineering Division, ANL-7058, p. 12, 1965.

8. KNIGHTON, J. B.; SCHILB, J. D. & WALSH, J. W. — Pyrometallurgical Reduction Studies — Behavior of Zirconium during the Reduction of Fissium Oxide. — Argonne National Laboratory, Chemical Engineering Division, Summary Report, jan.-mar., 1962, ANL-6543, pp. 45-46, 1962.
9. KNIGHTON, J. B. & WALSH, J. W. — Reduction of Uranium Oxide by a Magnesium-Zinc System. — Argonne National Laboratory, Chemical Engineering Division, Summary Report, jan.-mar., 1961, ANL-6333, pp. 61-62, 1961.
10. SOUZA SANTOS, T. D. — Um Processo para a Deszincagem de Chumbo Desargentado Parkes. — Tese para o Concurso de Docência Livre à Cadeira de Metalurgia dos Metais Não-Ferrosos, da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1954.
11. CAPOCCHI, J. D. T. — Estudo Experimental da Obtenção de Tório Metálico por Redução Direta de Óxido de Tório por Metais Líquidos. — Dissertação apresentada à EPUSP como parte dos requisitos necessários à obtenção do título "Mestre em Engenharia", sob a orientação do Prof. Dr. T. D. Souza Santos, São Paulo, 1970.
12. KNIGHTON, J. B. & PAVLIK, J. R. — Reduction of Zirconium Oxide from a Melt Refining Crucible — Argonne National Laboratory, Chemical Engineering Division, jul.-set., 1961, ANL-6413, pp. 46-47, 1961.

DISCUSSÃO

VICENTE FALCONI CAMPOS⁽¹⁾ — Como foi definido o rendimento em seu trabalho?

HELITON MOTTA HAYDT⁽²⁾ — O rendimento no caso é a porcentagem do zircônio recuperado em relação à quantidade do zircônio colocado como ZrO_2 . O zircônio recuperado é obtido através da massa do lingote e da análise do zircônio correspondente, tomando-se o teor médio de zircônio dado pelas análises químicas no lingote.

EDER F. SUSZCZYNSKI⁽³⁾ — Trata-se de um processo contínuo ou descontínuo?

H. M. HAYDT — É descontínuo.

E. F. SUSZCZYNSKI — Foi carregado exclusivamente com ZrO_2 ?

H. M. HAYDT — No caso atual, sim. Apenas ZrO_2 foi colocado de acordo com os diversos procedimentos. No caso de escória re-utilizada, esta continha também o ZrO_2 não reduzido da primeira operação. No programa do Argonne National Laboratory, havia fragmentos de cadinho de ZrO_2 , embora o processo tenha sido estudado com a finalidade de recuperação dos produtos de fissão e do reprocessamento de elementos combustíveis irradiados, que sejam revestidos por ligas de zircônio-estanho, conhecidas por "zircalloy".

E. F. SUSZCZYNSKI — Poder-se-ia considerar que o óxido de zircônio também está ligado a sais metálicos?

H. M. HAYDT — Sim, nas operações em que foi usada escória re-utilizada.

E. F. SUSZCZYNSKI — Julguei que isso seria uma melhoria da tecnologia em relação de um novo método com obtenção de zircônio metálico.

H. M. HAYDT — Certamente não será um método para obtenção do zircônio que vá competir com o processo Kroll; porém, no campo nuclear, tem a dupla finalidade de recuperação do zircônio, como um dos produtos de fissão, além do zircônio contido nas ligas de revestimento dos elementos combustíveis, na fase de reprocessamento.

E. F. SUSZCZYNSKI — Quais as porcentagens de zircônio e magnésio da liga da experiência n.º 60?

H. M. HAYDT — A porcentagem de zircônio foi de 5,5%, para 8% de magnésio e o restante zinco, sendo a liga inicial 88% Zn-12% Mg.

ANTONIO ANASTACIO BAPTISTA⁽⁴⁾ — Na tabela I, se o aumento da porcentagem de magnésio para 12% aumenta o rendimento quase 5 vezes, por que não experimentou aumentar mais ainda o teor de magnésio na liga de modo a obter um rendimento ainda superior a 56%?

H. M. HAYDT — Foram escolhidas as porcentagens de 6 e 12% Mg pelas seguintes razões:

1) As experiências de redução de fragmentos de cadinhos de ZrO_2 pelo Argonne National Laboratory foram realizadas com soluções de zinco contendo 5 e 12% Mg.

2) As experiências realizadas pelo mesmo laboratório para redução de urânio foram a base de 5% Mg.

3) O grupo do ANL que investigou o efeito da concentração de magnésio na fase metálica líquida, tendo em vista a redução de óxido de tório concluiu que a concentração ótima de magnésio para o processo deve permanecer entre cerca de 5 e 15% da fase metálica líquida, pois a partir desses valores o rendimento diminui sensivelmente.

4) O trabalho de Johnson indica que o redutor, no caso magnésio, em solução diluída numa fase metálica líquida, considerada como pouco redutora, como o zinco, se torna um agente mais efetivo do que quando usado puro. O ponto ótimo, no entanto, é para uma fração atômica do redutor na fase metálica a cerca de 0,16. Não fosse a pequena quantidade de óxido de zircônio disponível para a primeira série de operações e certamente teriam sido feitas experiências com outras porcentagens, tais como 9, 15 e 18%. A partir desse valor, no entanto, pode-se aguardar uma diminuição no rendimento.

FERDINANDO LUIZ CAVALLANTE⁽⁵⁾ — Como o poder redutor de magnésio na liga, pode ser comparado com o poder redutor do magnésio no urânio?

H. M. HAYDT — Johnson comparou as curvas de distribuição de cério, plutônio e urânio entre diferentes soluções de Zn-Mg e as curvas são bastante semelhantes e nessa ordem. Calculou, também, os potenciais de reação para plutônio, urânio e principais elementos produtos de fissão, inclusive o zircônio para zinco e magnésio como redutores metálicos. Os potenciais de reação do zircônio são mais favoráveis do que os do urânio, que por sua vez são mais favoráveis do que os do plutônio. Portanto, embora não haja trabalho comparativo, os valores indicam que a curva de distribuição do zircônio deva ser além de mais favorável, semelhante às do urânio e do plutônio.

ROBERTO VILLAS BOAS⁽⁶⁾ — Foi dito que as concentrações de fluor e de magnésio são importantes no rendimento do processo. Foi tentado variar o rendimento do processo em função da relação fluor/magnésio?

H. M. HAYDT — O efeito da relação fluor/magnésio foi estudado através da influência da composição das escórias sobre o rendimento das reduções, conforme os valores obtidos nas tabelas II, VI e VII.

(4) Engenheiro Químico e Mestre em Engenharia; Assistente Especialista do Laboratório de Física e Engenharia Nuclear; Portugal.

(5) Membro da ABM. Engenheiro Metalurgista; Pesquisador Chefe; Divisão de Metalurgia do IPT; São Paulo SP.

(6) Membro da ABM. Engenheiro de Minas e M.Sc.; Professor Assistente do COPPE e da Escola de Engenharia da UFRJ; Rio de Janeiro GB.

(1) Membro da ABM. Engenheiro de Minas e Metalurgia e Doutor em Metalurgia; Professor Assistente da Escola de Engenharia da UFMG; Belo Horizonte MG.

(2) Co-autor da CT.

(3) Membro da ABM. Engenheiro Metalurgista; da Cia. Brasileira de Tecnologia Nuclear; Rio de Janeiro GB.

ABSTRACT

A study was made of the reduction of zirconium oxide by magnesium in solution with molten zinc, used as the liquid metal phase of a heterogeneous liquid system, immiscible with a fused salt mixture, in which the oxide is introduced. The experimental work consisted, at the beginning, of a series of experiments where sufficient ZrO_2 was added to produce a zirconium concentration of 1% in the metal phase. The extent of reduction was determined as a function of composition of the metallic phase, composition of the fused salt mixture, temperature and time. In the other two series of experiments, the zirconium concentration in the metal phase would be 10% upon complete reduction. In the second one, the variables were the composition of the fused salt mixture and the time of the reaction. In the last series, it was changed the experimental loading procedure from one run to the next. The best reduction results were achieved by using minus 100 mesh zirconium oxide, with the reductant-solvent liquid metal and the selected flux being distributed above it. The experiences in which a briquette of zirconium oxide and magnesium was used presented also good results.