

We regret that some of the pages in the microfiche copy of this report may not be up to the proper legibility standards, even though the best possible copy was used for preparing the master fiche.

INIS-mf-1220

HELITON MOTTA HAYDT

**REDUÇÃO DE ÓXIDO DE ZIRCÔNIO
POR MAGNÉSIO EM SOLUÇÃO EM ZINCO**

TESE APRESENTADA À ESCOLA POLITÉCNICA
DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, PARA
OBTENÇÃO DO GRÁU DE "DOUTOR EM ENGENHARIA"
(ENGENHARIA METALÚRGICA)

São Paulo - 1972

HELITON MOTTA HAYDT

REDUÇÃO DE ÓXIDO DE ZIRCÔNIO POR MAGNÉSIO EM SOLUÇÃO EM ZINCO

Tese apresentada à Escola
Politécnica da Universidade
de São Paulo, para ob-
tenção do grau de "Doutor
em Engenharia" (Engenha-
ria Metalúrgica)

Orientador: PROF. DR. THARCISIO DAMY DE SOUZA SANTOS

São Paulo - 1972

A Maria Célia e Regina Célia
e à memória de Carmen Lúcia

AGRADECIMENTOS

O autor é reconhecidamente grato pelo apoio irrestrito e pelo interesse para com o desenvolvimento deste trabalho ao Prof. Dr. Tharcisio Damy de Souza Santos, Diretor do Departamento de Metalurgia Nuclear do Instituto de Energia Atômica de São Paulo e Chefe do Departamento de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, a quem se deve a orientação deste trabalho.

Este trabalho também foi possível graças ao auxílio dos engenheiros e técnicos do Departamento de Metalurgia do Instituto de Energia Atômica de São Paulo, que contribuíram direta ou indiretamente no seu desenvolvimento. Em particular registra seu reconhecimento ao Eng. Erberto Francisco Gentile, pela ajuda valiosa tanto na preparação de micrografias como na contribuição de inúmeras sugestões, bem como na revisão do texto. Ao Sr. Ronildo de Menezes, assessor técnico, o autor agradece pelo paciente trabalho de desenho das figuras que ilustram esta tese, pela fotografia, bem como pelo projeto executado para o conjunto de destilação. Ao Sr. Arioswaldo de Azevedo, igualmente assessor técnico, deseja apresentar agradecimentos pela ajuda prestada quando da realização da primeira fase de experiências. Ao Sr. Waldemar Corvello da Silva, técnico, o autor agradece o inestimável auxílio prestado na segunda fase de experiências, quando várias modificações se tomaram necessárias. Agradece, igualmente, à Srta. Glauca Maria Jorge Ribeiro, pelos trabalhos de datilografia e montagem para a impressão.

Cumpra, aqui, o dever de externar o agradecimento ao Instituto de Energia Atômica, na pessoa de seu dirigente, Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni, por tudo o que foi proporcionado, tanto para a realização do trabalho, como para a impressão do texto, no Serviço de Impressão do IEA.

Deseja apresentar agradecimentos ao Dr. Alcídio Abrão, Diretor do Departamento de Engenharia Química do IEA, e a seus colaboradores, em particular, a Dra. Ludmila Federgrun, Chefe do Laboratório Analítico, pela realização de grande número de análises químicas que foram necessárias para este trabalho e ao químico Raul Inácio Cazotti pelo desenvolvimento do método fluorimétrico para determinação do zircônio.

.iv.

Deve mencionar, ainda, a prestação de serviços técnicos pela Divisão de Projetos e Oficina, onde se destaca a fabricação do condensador para o conjunto de destilação.

À Administração da Produção da Monazita, o autor agradece o preparo e o fornecimento de óxido de zircônio, acompanhado das análises respectivas.

Agradece, igualmente, por fim, ao Instituto de Pesquisas e Desenvolvimento do Centro Técnico Aeroespacial, pelo fornecimento de cloreto de magnésio anidro.

RESUMO

Esta tese constitui uma contribuição para a obtenção de zircônio por meio de um processo pirometalúrgico de redução de seu óxido por magnésio, dissolvido em zinco líquido. Por controle apropriado de condições ou de reagentes, é possível realizar-se a distribuição de um metal em duas fases líquidas imiscíveis: uma fase metálica e uma fase constituída por solução de sais fundidos.

O processo compreende duas etapas distintas:

a) redução do óxido de zircônio por magnésio, como redutor metálico, dissolvido em zinco líquido, constituindo a fase metálica do sistema de líquidos heterogêneos, imiscível com a fase salina, à qual se adiciona o óxido.

b) destilação a vácuo da liga zinco-magnésio-zircônio, resultante da redução. Nesta operação, são recuperados zinco e magnésio, como destilado, resultando como produto não destilado o zircônio na forma de esponja.

A parte experimental constou essencialmente de duas etapas. A primeira, de experiências preliminares, teve o objetivo de determinar, tendo em vista as variáveis do processo, a maior carga de óxido de zircônio capaz de ser reduzida no equipamento empregado, de modo a produzir a maior quantidade de zircônio na fase metálica líquida. Essa primeira etapa foi feita em três séries de experiências, de acordo com a concentração de óxido de zircônio empregada. Na primeira série, para um teor de zircônio de 1% em relação à liga de zinco e magnésio utilizada, foram estudados: a composição da fase metálica; a composição da fase salina; a temperatura de operação e o tempo de reação. Na segunda série, para um teor de zircônio de 10% em relação à liga utilizada, foram verificadas as influências da composição da fase salina e do tempo de reação. Na terceira série, o teor de zircônio foi levantado para 20% em relação à liga de zinco-magnésio, onde foi dada ênfase ao efeito da composição salina.

Em virtude dos resultados obtidos nessas experiências preliminares, foi desenvolvida a segunda etapa, em que a quantidade de óxido de zircônio empregada foi idêntica à da segunda série de experiências, já

com a finalidade de comprovação dos resultados anteriormente obtidos, procurando otimizá-los. pelo que foi, alterado, sucessivamente, o procedimento das reduções.

O melhor rendimento da reação foi obtido com a colocação do óxido de zircônio, passando em peneira de 100 malhas por polegada linear, em íntimo contato com a fase redutora, sendo a escória distribuída, inicialmente, na parte superior da carga.

Após a operação de destilação, quando da abertura da retorta, a atmosfera de argônio não foi capaz de proteger a esponja rica em zircônio. As soluções encontradas foram a substituição do argônio por hélio e a alternativa da retirada do material esponjoso em óleo.

O processo estudado no presente trabalho permite a produção direta de ligas magnésio-zinco-zircônio, sendo entretanto, necessário evitar a contaminação por ferro existente.

ABSTRACT

This thesis represents a contribution to the preparation of zirconium through a pyrometallurgical process of reduction of its oxide by magnesium, in solution in molten zinc. By appropriate control of conditions or reagents, it is possible to achieve the partition of a metal between two immiscible liquid phases: one metallic and another one of fused salts.

The process involves two separate steps:

a) reduction of the zirconium oxide by magnesium, as the reductant, in solution with zinc, used as the liquid metal phase of a heterogeneous liquid system, immiscible with the fused salt mixture, in which the oxide is introduced.

b) vacuum distillation of the zinc-magnesium-zirconium alloy resultant of the reduction. In this operation, zinc and magnesium are recovered as the distilled material, the zirconium remaining in a sponge form.

The experimental work consisted essentially of two parts. The purpose of the first one was to investigate, through preliminary experiences, the effect of the variables of the process on the maximum zirconium oxide charge to be reduced in the used equipment, in order to transfer the maximum amount of metal to the liquid metal phase. This first part consisted of three series of experiences, according to the amount of zirconium oxide loaded. In the first series, 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 second series of runs, in which a final zirconium concentration in the metal phase would be 10% upon complete reduction, the variables were the composition of the fused salt mixture and the time of the reaction.

In the third series, the final zirconium concentration in the metal phase would be 20% upon complete reduction. The effect of the composition of the fused salt mixture on the percentage of reduction has been

determined.

In the last series, the loads of zirconium oxide were identical to the ones of the second series and runs were designed to confirm the former results, and, if possible, to improve them, by changing the experimental loading procedure.

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 them.

At the end of the distillation step, it was tried to open the system in an argon atmosphere, but this was inadequate to assure the necessary protection for the zirconium-rich sponge. Two procedures were adapted to avoid the pyrophoricity of the sponge metal: the substitution of argon by helium and the immersion of the material in oil.

The process studied allows the direct production of magnesium-zinc-zirconium alloys, provided the iron contamination be avoided.

ÍNDICE GERAL

	Pag.
1. Introdução	1
2. Revisão da literatura	2
3. Processo Kroll - USBM	9
4. Redução de óxidos de metais reativos por redutores metálicos líquidos	12
5. Considerações teóricas sobre a solução proposta	15
5.1 Fundamentos termodinâmicos	15
5.2 Potencial de reação	18
5.3 Potencial de redução	20
5.4 Potencial de oxidação	22
5.5 Coeficiente de distribuição	23
6. Análise das variáveis do processo de redução	26
6.1 Variáveis do processo	26
6.2 Fase metálica líquida	26
6.3 Fase de sais fundidos	27
6.4 Temperatura	30
6.5 Efeito da agitação	31
7. Variáveis relacionadas com a operação de destilação da liga metálica	33
8. Planejamento da parte experimental	35
9. Descrição dos materiais e do aparelhamento empregados	38
9.1 Óxido de zircônio	38
9.2 Metais e escórias	40
9.3 Fornos	41
9.4 Controle das temperaturas	42

	.x.
	Pag.
9.5 Agitador mecânico	42
9.6 Atmosfera	43
9.7 Análises	44
9.8 Arranjo para destilação	45
10. Resultados obtidos	47
10.1 Primeira série	47
10.2 Segunda série	51
10.3 Terceira série	53
10.4 Quarta série	54
10.5 Experiências de destilações	57
11. Discussão dos resultados	60
12. Conclusões	64
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66
FIGURAS	75

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

O papel que o zircônio desempenha com o desenvolvimento da energia nuclear alterou por completo a sua posição entre os metais não-ferrosos.

O zircônio é importante como material de revestimento de elementos combustíveis de reatores de potência, devido, principalmente, a sua baixa seção de choque de absorção de neutrons e a 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 as suas propriedades nucleares convenientes, a maior parte de sua produção sendo usada em aplicações nos reatores nucleares.

Esta tese constitui uma contribuição para a obtenção do metal por meio de redução de seu óxido por magnésio dissolvido em zinco líquido. O produto obtido encerra, mesmo depois da destilação do excesso de redutor e do solvente, teores ainda elevados de algumas impurezas, as quais podem restringir os empregos do metal. Não obstante essa dificuldade, provavelmente poder-se-á diminuir os níveis de contaminação que foram registrados nesta pesquisa, através de melhor escolha de recipientes onde sejam realizadas as operações do processo.

Resultou a idéia deste tema de um programa desenvolvido no Argonne National Laboratory, Estados Unidos, para estudar o processo de recuperação dos produtos de fissão e do reprocessamento de urânio e tório de elementos combustíveis irradiados, processo este de refino por fusão de uma crosta, onde alguns fragmentos pequenos de ZrO_2 do cadinho foram incorporados nos óxidos formadores da crosta (1-8). Esta quantidade de ZrO_2 , geralmente, correspondia a cerca de 1%. Nesse programa, foi examinada qual seria sua redução a zircônio metálico na fase do processo de redução dos óxidos. Experiências de redução de fragmentos de cadinho de ZrO_2 foram realizadas por soluções de zinco contendo 5 e 12% de magnésio. Embora a velocidade de redução do material do cadinho fôsse maior, na maior concentração 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 de processo. Em virtude dos resultados obti

dos (3), julgou-se que a redução em apreço poderia constituir em princípio um método para a produção de zircônio metálico, partindo-se diretamente do óxido.

O Departamento de Metalurgia Nuclear do Instituto de Energia Atômica também, tem realizado alguns estudos relacionados com o tratamento pirometalúrgico de elementos combustíveis. Capocchi (9), desse mesmo Departamento, realizou extensa pesquisa sobre produção de tório. Este trabalho se filia à mesma diretriz. Com a introdução de aperfeiçoamentos que se mostraram necessários e modificação de projeto de equipamentos empregados para a redução e para a destilação, foi levado avante o estudo experimental da redução de óxido de zircônio por magnésio dissolvido em liga com zinco e subsequente remoção do zinco e do magnésio residual, por destilação, restando assim um produto sólido esponjoso rico em zircônio.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO DA LITERATURA

A mais antiga comunicação sobre o preparo de zircônio metálico é devida a Berzelius ⁽¹⁰⁾, em 1824, quando reduziu fluoreto duplo de potássio e zircônio (K_2ZrF_6) pelo sódio e obteve pela primeira vez um pó de zircônio muito impuro.

Troost ⁽¹¹⁾ empregou a redução de tetracloreto de zircônio no estado de vapor pelo magnésio ou pelo sódio e a redução de fluoreto duplo de sódio e zircônio pelo alumínio em 1865. Troost, como Berzelius, conseguiu um metal impuro, que não possuía nem maleabilidade, nem resistência à corrosão.

Em 1914, Lely e Hamburger ⁽¹²⁾, na Alemanha, obtiveram pela primeira vez zircônio razoavelmente puro e dútil pela redução de cloreto de zircônio por sódio numa bomba sob pressão. Em 1920, Marden e Rich ⁽¹³⁾, nos Estados Unidos, conseguiram obter zircônio metálico em pó, de razoável pureza (99,5%), pela destilação a vácuo de liga alumínio-zircônio, proveniente da redução de fluoreto duplo de potássio e zircônio ($2KF.ZrF_4$) por alumínio. Os blocos metálicos obtidos pela metalurgia do pó mostraram um metal ainda frágil, como até então.

Foi em 1925, na Alemanha, que van Arkel, de Boer e Fast ⁽¹⁴⁾ aplicando um método geral já utilizado para obtenção do boro, do silício e do tungstênio, prepararam pela primeira vez o metal com um grau de pureza suficiente para salientar suas propriedades, particularmente sua ductilidade e sua notável resistência aos agentes químicos. Trata-se de um processo prático para a obtenção do metal por decomposição de seu halogeneto. Argumentaram aqueles autores que, desde que o vapor de iodeto de zircônio se dissocia num grau maior do que o cloreto ou o brometo, numa dada temperatura, isto evidenciaria ser mais satisfatória a preparação por decomposição do iodeto do metal. Aqueceram para isso um filamento de tungstênio a 2000°C numa câmara mantida a 650°C, contendo vapor formado pelo aquecimento do tetraiodeto. Depois de poucas horas, obtiveram camadas de 2 a 4 cm de zircônio de pureza extremamente alta. Foi verificado que a temperatura do filamento não necessita ser mais elevada do que 1200-1300°C e que a temperatura da câmara podia ser baixada até 340°C.

Em 1939, von Zeppelin ⁽¹⁵⁾, aperfeiçoando o método desenvolvido por Troost, preparou, pela primeira vez, zircônio pela redução de tetra-

cloreto de zircônio em mistura com cloreto de sódio, por magnésio: muito embora tenha sido elevado o rendimento obtido, o metal produzido era frágil, por conter elevado teor de oxigênio, resultante da hidrólise de cloreto.

Alnutt e Scheer (16), da Foote Mineral Company, nos Estados Unidos, em 1945, apresentaram um trabalho resumido, acerca da produção de zircônio metálico pela redução de seu óxido por cálcio, o metal sendo posteriormente refinado pelo processo van Arkel, de Boer, Fast.

A partir de 1945, o Bureau of Mines dos Estados Unidos, no seu Northwest Electrodevelopment Laboratory, Albany, Oregon, realizou extenso programa de pesquisas para desenvolver um processo econômico para produzir zircônio metálico dútil, aplicando a sugestão de Kroll, que desenvolvera anteriormente (17,18) um processo de redução por magnésio para produzir titânio metálico dútil em seu laboratório em Luxemburgo. Esperava Kroll que, repetindo o método de von Zeppelin, poderia obter zircônio dútil pela mesma técnica básica anterior. Foi, assim, que, em 1946, Kroll, Schlechten e Yerkes (19), naquela estação experimental, relataram suas importantes pesquisas de produção de zircônio pela redução por magnésio de tetracloreto de zircônio, obtido pela ação de cloro sobre o carboneto de zircônio. Produzido o metal, é feito o refino por destilação a vácuo, e, em seguida, são eliminados os gases absorvidos durante o processo. Partidas relativamente grandes de zircônio foram produzidas numa unidade experimental de cerca de 40 kg/ciclo, a partir de 1948, por Kroll, Anderson, Holmes, Yerkes e Gilbert (20), no mesmo laboratório do U.S. Bureau of Mines. Demonstra o trabalho grande progresso em relação aos estudos já mencionados e esse processo pode ser considerado como o mais eficiente até o presente, permitindo a produção do metal dútil numa escala industrial.

Lilliendahl e Rentschler (21), do Departamento de Pesquisas da Lamp Division da Westinghouse Electric Corp., também nos Estados Unidos, produziram pó de zircônio relativamente puro, reduzindo o óxido com misturas de magnésio e de cloreto de magnésio ou cálcio e cloreto de cálcio. A redução do óxido de zircônio por cálcio tinha sido proposta e experimentada em 1913 por Wedekind e Lewis (22), retomada por Ruff e Brintzinger (23), Kiernan (24) e Kroll (25). A maior parte do zircônio em pó é ainda hoje produzida por esse processo (26).

Walsh (27) preparou zircônio metálico através de reduções de fluoreto duplo de potássio e zircônio, tetracloreto de zircônio e tetrafluoreto de zircônio por cálcio, usando bombas, onde, devido a reações exotérmicas, desprendia-se calor suficiente para fundir os produtos da reação. Zinco foi adicionado à mistura a fim de abaixar o ponto de fusão por meio da liga correspondente e reduzir a interação com o revestimento refratário da bomba. Um excesso de cálcio sobre o estequiométrico melhorou as recuperações. O uso de iodo com cálcio na carga de redução ajudou a iniciar a reação entre tetrafluoreto de zircônio e cálcio e forneceu calor adicional para fundir os produtos de reação. O melhor resultado foi obtido através do uso de tetrafluoreto de zircônio. Metal dútil foi obtido com a seguinte carga típica: ZrF_4 -400 g; Ca-223 g, I-64 g e Zn-40 g. A liga obtida continha 85% Zr representando uma recuperação de 93 a 95% de zircônio. O refino da liga foi realizado em forno de indução a vácuo, sendo removidos o zinco, o cálcio e outras impurezas voláteis.

Kubaschewski e Densch (28) examinaram, também, a possibilidade de reduzir óxido de zircônio por cálcio, magnésio e bário. Os produtos continham quantidades apreciáveis do metal reduzido, porém obtiveram valores de oxigênio residual da ordem de 0,25; 1,5 e 6,9%, respectivamente.

A produção de zircônio e titânio pela redução dos respectivos óxidos por magnésio foi obtida conforme uma patente da Dominion Magnesium Ltd, em 1952 (29).

A redução eletrolítica de fluoretos duplos ou de cloretos duplos tem sido tentada exaustivamente. Steinberg, Sibert e Wainer (30) apresentaram uma revisão de literatura sobre a preparação eletrolítica de zircônio metálico. No entanto, na sua introdução, citam processos de três categorias que foram experimentados. São os seguintes:

- a) Redução do cloreto, ou de cloreto duplo, por sódio, cálcio ou magnésio. Redução do óxido pelo cálcio, magnésio, alumínio ou carbono. Redução do carboneto com o óxido. Redução dos fluoretos duplos alcalinos de zircônio pelo sódio, potássio ou alumínio.
- b) Dissociação térmica dos halogenetos, principalmente iodetos, em filamento aquecido.
- c) Redução eletrolítica, aquosa e não-aquosa.

A produção do zircônio metálico dútil é entretanto resultante

apenas dos seguintes métodos: dissociação do iodeto, redução do tetracloreto de zircônio por magnésio (processo Kroll) e redução de óxido de zircônio por cálcio.

Souza Santos (31) apresentou já há muitos anos uma análise crítica das possibilidades de obtenção de zircônio metálico, enumerando-as da seguinte maneira:

1. Redução do óxido de zircônio por carbono ou por carboneto de zircônio;
2. Redução do óxido de zircônio por hidrogênio;
3. Redução eletrolítica de sais halogenetos de zircônio;
4. Redução do óxido por metais alcalino-terrosos;
5. Redução dos sais halogenetos por metais alcalinos e alcalino-terrosos, e
6. Dissociação térmica de sais halogenetos.

O primeiro processo, redução do óxido por carbono ou por carboneto de zircônio, embora utilizado por Balke (32) para nióbio, não pode ser empregado para a produção de zircônio, já que a redução é impossível, conforme demonstrou Kroll (33): misturas de óxido de zircônio com grafita e de óxido de zircônio com carboneto de zircônio, mesmo a 1960°C, acima portanto do ponto de fusão do metal, resistem a qualquer redução.

O segundo processo, redução do óxido de zircônio por hidrogênio, não apresenta possibilidades práticas, já que o hidrogênio reage com o metal, formando soluções sólidas intersticiais de grande estabilidade (34).

O terceiro processo, conforme já vimos na revisão de literatura apresentada por Steinberg e seus colaboradores (30), não tem servido para produzir zircônio metálico dútil e apresenta mesmo remotas possibilidades uma vez que o depósito catódico será necessariamente pulverulento e dada a extrema sensibilidade do zircônio aos gases (35,36), resultaria num metal extremamente contaminado, cujo refino ofereceria certamente reais dificuldades. Ogarev e seus colaboradores (37) citam a possibilidade de produção de zircônio dútil pelo processo de eletrólise quando realizado em atmosfera de gás inerte.

No quarto processo, redução do óxido por metais alcalino-terrosos, produção de zircônio metálico dútil foi conseguida por Alnutt e

Scheer ⁽¹⁶⁾, pela redução do óxido por cálcio. Lilliendahl e Rentschler ⁽²¹⁾, como vimos anteriormente, produziram pó de zircônio relativamente puro, reduzindo o óxido com misturas de magnésio e de cloreto de magnésio ou de cálcio em presença de cloreto de cálcio como sal suporte.

A quinta classe, redução de sais halogenetos por metais alcalinos e alcalino-terrosos, apresenta os seguintes processos pesquisados:

a) devido a Berzelius ⁽¹⁰⁾, pela redução do fluoreto duplo de potássio e zircônio por sódio;

b) o de Troost ⁽¹¹⁾, de redução de tetracloreto de zircônio gasoso com magnésio ou sódio e da redução de fluoreto duplo de zircônio e sódio por alumínio, repetidos por Lely e Hamburger ⁽¹²⁾ com a redução de cloreto de zircônio por sódio, que não teve aplicação industrial devido ao elevado custo de produção; o de Marden-Rich ⁽¹³⁾, que usou o fluoreto duplo de zircônio e potássio (em vez do de sódio) para reagir com alumínio, processo este abandonado por exigir refino posterior da liga alumínio-zircônio; o de von Zeppelin ⁽¹⁵⁾, que utilizou a redução do cloreto de zircônio por magnésio, na presença de cloreto de sódio, como sal suporte e que aparentemente foi o processo empregado na Alemanha para a produção de zircônio, bem como de titânio metálico dútil; e, finalmente, o de Kroll ^(19,20), com redução do cloreto por magnésio, processo este utilizado com grande êxito pelo Bureau of Mines, em usina experimental, de apreciável capacidade de produção e que tem sido, até o presente, a fonte de zircônio metálico para fins industriais, inclusive os nucleares.

c) o de Walsh ⁽²⁷⁾, quando preparou zircônio metálico, através de reduções de fluoreto duplo de zircônio e potássio, tetracloreto de zircônio e tetrafluoreto de zircônio por cálcio, em bombas. O tetrafluoreto de zircônio foi considerado o mais satisfatório entre os três sais para a redução por cálcio: no entanto, como cálcio é bem mais caro que magnésio, as reduções por cálcio geralmente sofrem desvantagens econômicas quando comparadas com as por magnésio.

Essas desvantagens podem ser assim enumeradas:

1. é extremamente difícil a eliminação de cálcio metálico ou de cal no metal contaminado, mesmo por lavagem por ácido clorídrico.
2. é necessário empregar uma proporção de cálcio dupla da teórica, para que seja praticamente completa a reação.

3. o teor de cálcio residual no metal pode ser grandemente reduzido (a cerca de 0,10%) pela adição na carga de CaCl_2 desidratado, na proporção equimolar.

Finalmente, o sexto processo consiste na dissociação térmica de iodeto de zircônio, sobre filamento a alta temperatura, constituindo o processo van Arkel, de Boer e Fast ⁽¹⁴⁾, o primeiro que permitiu a obtenção de metal dútil. O processo é evidentemente anti-econômico e apenas parece poder ser utilizado comercialmente como processo de refino ⁽¹⁶⁾.

A produção de zircônio pela redução do seu óxido por magnésio em sistemas de líquidos heterogêneos, constituídos por uma fase metálica e outra de sais fundidos, apresenta, em princípio, algumas possibilidades que pareceram merecer este estudo experimental. Este processo pode vir a ser particularmente interessante, pois apresenta algumas vantagens sobre os métodos anteriormente examinados, notadamente quando são levados em consideração os seguintes pontos:

- a) possibilidade de redução direta do óxido de zircônio evitando a fase da halogenação.
- b) possibilidade de preparação de ligas magnésio-zircônio e magnésio-zinco-tório e zircônio, sendo esta por co-redução dos óxidos de tório e zircônio.
- c) aplicação em reprocessamento pirometalúrgico de elementos combustíveis irradiados, combustíveis estes que sejam revestidos por ligas de zircônio-estanho, conhecidas por "zircalloy". As ligas mais utilizadas da classe são a zircalloy 2 (1,5% Sn; 0,12% Fe; 0,10% Cr; 0,05% Ni; zircônio restante) e zircalloy 4 (1,5% Sn; 0,12% Fe; 0,10% Cr; zircônio restante).

CAPÍTULO 3 - PROCESSO KROLL-USBM

A produção do zircônio em pó apresenta inúmeras dificuldades, tais como, precaução adequada no manuseio do material devida à possibilidade de ação explosiva em contato com o ar e a obtenção de metal pouco dútil, já que ele é muito suscetível à ação dos gases, promovendo, assim, o aparecimento de compostos com os mesmos.

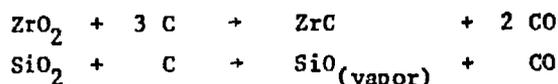
Entretanto, o produto do processo Kroll é um metal poroso de forma esponjosa. Esta esponja de zircônio deve ser refinada e consolidada, antes de ser usada. A esponja produzida pelo processo Kroll contém quantidades apreciáveis de magnésio e de cloreto de magnésio, que devem ser removidos por destilação antes que a esponja seja convertida a lingote. A esponja de zircônio pode conter um teor bastante baixo de impurezas metálicas, mas geralmente contém ainda suficiente oxigênio para proporcionar valores de dureza apreciavelmente maiores do que os do metal de alta pureza produzido pelo processo van Arkel, de Boer, Fast (ou do iodeto).

Tendo em vista a sua importância, é feito, a seguir, um resumo do processo Kroll-USBM, já que ele pode ser considerado até o presente, como o mais eficiente e que permitiu a produção industrial do metal dútil.

O processo compreende as seguintes operações:

- a) produção de carboneto de zircônio em forno elétrico, por redução de zirconita, $ZrSiO_4$, por carbono;
- b) produção de cloreto de zircônio pela ação do cloro sobre o carboneto;
- c) separação de háfnio, produzindo hidróxido de zircônio
- d) secagem e calcinação do hidróxido de zircônio produzindo óxido de zircônio;
- e) cloretação do óxido de zircônio;
- f) purificação do cloreto por destilação seletiva;
- g) redução do cloreto por magnésio;
- h) eliminação do cloreto de magnésio e magnésio metálico residual, por destilação, e
- i) fusão do zircônio a vácuo.

A produção de carboneto de zircônio em forno elétrico de resistência de grafita, pela redução de zirconita, $ZrSiO_4$, por carbono, se dá em temperaturas pouco superiores a $1800^{\circ}C$, segundo as equações:



A carga utilizada consiste de 77% de concentrado de zirconita (67% de ZrO_2), 18% de grafita, passando na peneira de 20 malhas por polegada linear e 5% de retorno de cargas anteriores.

O cloreto de zircônio comercial produzido num forno de câmara de reação vertical, aquecida por resistência de grafita, pela ação do cloreto sobre o carboneto de zircônio é em seguida separado dos outros produtos por volatilização, sendo condensado num condensador, resfriado à água e mantido a $100^{\circ}C$, para evitar a condensação de cloreto de silício, por ventura existente.

O cloreto de zircônio comercial é tratado por um processo de separação confidencial para remover hâfnio e outras impurezas. O processo produz hidróxido de zircônio purificado que é seco e calcinado a óxido de zircônio. O óxido purificado é convertido a tetracloreto por cloração.

Como o tetracloreto de zircônio na forma de pó, de pequeno peso específico é contaminado por óxido de zircônio, cloreto férrico e cloreto de cromo, é necessária a sua purificação, por destilação seletiva. Controlando a temperatura do condensador, torna-se fácil fazer esta operação, já que o cloreto de zircônio sublima a $331^{\circ}C$, sendo condensado seletivamente puro, deixando no resíduo as demais impurezas.

A redução do cloreto é feita no mesmo forno da operação anterior, empregando-se uma nova câmara. Agora, o cloreto de zircônio é sublimado e posto a reagir como vapor com magnésio metálico, previamente limpo, para dar zircônio e cloreto de magnésio. A reação é realizada em atmosfera de hélio, atmosfera esta que é mantida durante o resfriamento, até a temperatura ambiente, quando o forno pode ser aberto. O zircônio depositado na parte inferior do tubo contém magnésio metálico e cloreto de magnésio. Daí a operação seguinte, que é uma destilação a vácuo, para remoção do magnésio e do cloreto de magnésio. A pressão de vapor do clore-

to de magnésio anidro é de 10 mm de Hg a 920°C, o que torna possível sua fácil destilação em relação ao zircônio. O forno para essa operação tem dois sistemas de vácuo: o externo, constituído por bomba mecânica e ligado à parte aquecida do forno e o interno, com um sistema de vácuo constituído por uma bomba mecânica e uma bomba de difusão de óleo. O forno é operado inicialmente à temperatura de 700°C; a 750°C, começa a gotejar o cloreto de magnésio. No início da operação, a pressão não pode ser mantida muito baixa, em virtude de apreciável desprendimento de hidrogênio, provavelmente oriundo do magnésio metálico. Quando a pressão cai aos valores desejados, a temperatura é elevada a 900°C e, depois, a 920°C em que é mantida durante cerca de quatorze horas.

Terminada a destilação (38), o forno é desligado e quando a temperatura chega a 600°C, é introduzido hélio; o resfriamento continua até a temperatura de 50°C, quando é feito vácuo, de novo, na retorta, para em seguida ser cheia com 60% de ar seco e 40% de ar ambiente. Permanece, assim, por vinte minutos, a fim de proporcionar à superfície exposta da esponja uma redução no perigo de explosão. A retorta então é evacuada e em seguida cheia com hélio. Dessa forma é evitada a possibilidade de explosão ao ser aberto o depósito de zircônio, já que o material é bastante pirofórico. O metal retirado do recipiente é poroso e é quebrado em fragmentos do tamanho desejado para a fusão final, que corresponde à sexta e última operação do processo.

CAPÍTULO 4 - REDUÇÃO DE ÓXIDOS DE METAIS REATIVOS POR REDUTORES METÁLICOS LÍQUIDOS

No Argonne National Laboratory foram realizados extensos estudos (39-42) 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 combustível 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.

Os combustíveis nucleares são normalmente revestidos por ligas metálicas para sua utilização no reator. Como citado anteriormente, as mais usadas nesta aplicação têm sido as ligas à base de zircônio, ou seja o "zircalloy 2" ou "zircalloy 4". 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.

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 de magnésio-zinco, para redução dos óxidos de urânio, de plutônio, de tório e dos produtos de fissão.

Esse processo por controle apropriado de condições ou de reagentes pode realizar separações por distribuição de um metal em duas fases líquidas imiscíveis: uma fase metálica e uma fase constituída por soluções fundidas de sais. 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:

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

O processo envolve duas fases distintas:

a) a redução do óxido por magnésio como redutor metálico em sistemas líquidos heterogêneos, constituídos da fase metálica e da de sais fundidos, a qual se adiciona o óxido a ser reduzido.

b) a destilação da liga à base de zinco, contendo magnésio e o metal a ser recuperado seja urânio, plutônio, tório, ou algum produto de fissão como zircônio, removendo o zinco e o magnésio contidos por destilação a vácuo, permanecendo o metal não destilado no recipiente em que fôra colocado, bastante poroso, isto é, como esponja:

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



onde,

M = o metal a ser reduzido

R = o redutor

m = o número de oxidação de M

r = o número de oxidação de R

e o índice (s) indicando a fase sólida em suspensão.

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



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

A fase salina, à qual se adiciona o óxido, atua como meio em que o óxido fica em suspensão, protege o banho e exerce influência sobre o rendimento da operação.

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

A recuperação do metal contido na liga ternária à base de zinco magnésio é conseguida através da destilação a vácuo do zinco e do magnésio, que são constituintes de alta pressão de vapor. Trata-se de uma separação do tipo líquido-vapor para refino pirometalúrgico de metais, em que, por variação da temperatura e da pressão do sistema inicial, é produzida uma nova fase de vapores metálicos, contendo zinco e magnésio que são, assim, removidos do sistema inicial.

O metal reduzido, não destilado, zircônio ou urânio, plutônio, tório ou algum produto de fissão, permanece no recipiente em que fôra colocado sob a forma de um aglomerado poroso de cristais ou esponja metálica do metal em questão. Esta esponja metálica pode, então, ser quebrada, em fragmentos, do tamanho desejado para posterior processamento.

CAPÍTULO 5 - CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS SOBRE A SOLUÇÃO PROPOSTA

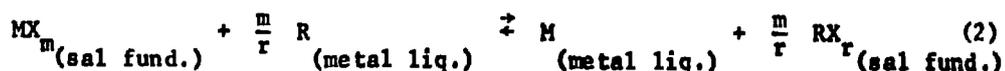
5.1 FUNDAMENTOS TERMODINÂMICOS

As bases termodinâmicas aplicáveis à distribuição de um metal, entre um metal líquido multicomponente e uma mistura de sais fundidos, envolvem a existência do metal em dois ou mais estados de oxidação.

Com referência a essa distribuição, Johnson ⁽⁴³⁾ apresentou um trabalho, ilustrado com exemplos utilizados em reprocessamento de elementos combustíveis. Sendo impossível encontrar dados termodinâmicos relativos ao sistema zinco-magnésio-zircônio, tomou-se, em princípio, esse trabalho como base para o estudo teórico, tendo em vista a grande semelhança de comportamento existente entre os metais estudados por Johnson e o zircônio, conforme será visto posteriormente.

Adotar-se-á a convenção usual de ser zero o número de oxidação do metal quando dissolvido num metal líquido e de ser um número inteiro e positivo quando o metal estiver dissolvido num sal fundido. Na transferência do metal da fase de sais fundidos para a fase metálica líquida, o metal ganha elétrons e portanto há redução do metal. Para que seja mantida a neutralidade elétrica, esta redução deve ser contrabalançada pela oxidação de alguma outra substância, como por exemplo, a transferência de um segundo metal da fase metálica para a fase salina.

A reação de equilíbrio entre oxidação e redução pode ser representada da seguinte maneira geral:



onde, como visto na equação (1),

M = o metal a ser reduzido,

R = o redutor

m = o número de oxidação de M na fase de sais fundidos

r = o número de oxidação de R, também na fase de sais fundidos, e mais,

X = qualquer anion univalente.

A constante de equilíbrio termodinâmico da reação (2), K , é dada pela fórmula:

$$K = \frac{\alpha_M \cdot \alpha_{RX_r}^{(\frac{m}{r})}}{\alpha_{MX_m} \cdot \alpha_R^{(\frac{m}{r})}} \quad (3)$$

e é relacionada com a variação de energia livre padrão que ocorre para a reação, pela equação:

$$- R T \ln K = \frac{m}{r} \Delta G_{RX_r}^{\circ} - \Delta G_{MX_m}^{\circ} \quad (4)$$

onde,

- α_m = atividade do metal a ser reduzido, presente na fase metálica líquida
- α_{RX_r} = atividade da substância oxidada formada, presente na fase de sais fundidos
- α_{MX_m} = atividade da substância a ser reduzida, presente na fase de sais
- α_R = atividade do redutor na fase metálica líquida
- $\Delta G_{MX_m}^{\circ}$ = energia livre padrão de formação de MX_m , na temperatura de T °K
- R = constante dos gases = $1.9872 \text{ cal.}^{\circ}\text{C}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
- T = temperatura em °K

O coeficiente de distribuição, D , de M , num sistema de líquidos heterogêneos, constituído de uma fase de sais fundidos e outra, solvente metálica líquida, é definido por

$$D = \frac{\sum M_{(\text{sal fundido})}}{\sum M_{(\text{metal líquido})}}$$

e é relacionado à constante de equilíbrio, K , por meio da seguinte equação:

$$D = \frac{x_{MX_m}}{x_M} = \frac{1}{K} \cdot \left(\frac{\alpha_{RX_r}}{\alpha_R} \right)^{\frac{m}{r}} \cdot \frac{Y_M}{Y_{MX_m}} \quad (5)$$

onde,

- x_{MX_m} = fração atômica de MX_m , na fase de sais fundidos
- x_M = fração atômica de M, na fase metálica líquida
- Y_M = coeficiente de atividade de M, na fase metálica líquida
- Y_{MX_m} = coeficiente de atividade de MX_m , na fase de sais fundidos.

A equação (5) indica que o coeficiente de distribuição, D, varia:

a) inversamente com a constante de equilíbrio, K

b) diretamente com a relação entre $\left(\frac{\alpha_{RX_r}}{\alpha_R} \right)^{\frac{m}{r}}$, isto é com o fator de ação das massas e

c) diretamente com o fator dos coeficientes de atividades,

$$\frac{Y_M}{Y_{MX_m}}$$

Escrevendo-se sob a forma logarítmica a equação (5) e agrupando os termos dependentes da diferença de energia livre, da composição da fase metálica líquida e da composição dos sais fundidos, obtém-se:

$$\log D = -\log K + \left(-\frac{m}{r} \log \alpha_R + \log Y_M \right) - \left(-\frac{m}{r} \log \alpha_{RX_r} + \log Y_{MX_m} \right) \quad (6)$$

Johnson (43), por analogia com a prática em química das soluções aquosas, define esses termos como:

$$pK = -\log K, \text{ potencial de reação} \quad (7)$$

$$pR = -\frac{m}{r} \log \alpha_R + \log \gamma_M, \text{ potencial de redução} \quad (8)$$

$$pO = -\frac{m}{r} \log \alpha_{RX_r} + \log \gamma_{MX_m}, \text{ potencial de oxidação} \quad (9)$$

donde,

$$\log D = pK + pR - pO \quad (10)$$

A equação 10 exprime o logaritmo do coeficiente de distribuição como a soma dos três potenciais que são independentes entre si.

Assim, a influência de cada um dos parâmetros: diferença da energia livre, composição da fase metálica líquida e composição da fase de sais fundidos, pode ser discutida separadamente.

5.2 POTENCIAL DE REAÇÃO

O potencial de reação $pK = -\log K$, depende, conforme a equação (4), da diferença entre as energias de formação de MX_m e de RX_r e da temperatura T:

$$pK = \frac{\frac{m}{r} \Delta G_{RX_r}^{\circ} - \Delta G_{MX_m}^{\circ}}{2,3 R T} \quad (11)$$

Para sistemas de importância prática, pK é um número pequeno positivo ou negativo. Como a diferença entre os valores de energia livre é geralmente menor de uma ou duas ordens de grandeza do que os valores das energias livres individuais, são necessários dados muito precisos de energia livre para que seja obtido um valor de pK , com precisão.

O potencial de reação, conforme a equação 11, é diretamente proporcional à diferença entre as energias de formação de MX_m e de RX_r , e inversamente proporcional à temperatura absoluta. Assim sendo, existe uma grande dependência entre o potencial de reação e a temperatura. A energia livre de formação dos compostos em questão decresce com aumento de temperatura, mas com coeficientes angulares quase iguais para compostos do mesmo tipo. Assim, a energia livre de formação ⁽⁴⁴⁾ dos cloretos iônicos decresce de cerca de 8 quilocalorias por mol de cloro entre 500 e 1000K,

pois neste intervalo de temperatura, o decréscimo varia entre 6 e 9 quilo calorias. Portanto, a diferença entre duas energias livres de formação é muito pouco influenciado pela temperatura. Este fato permite que valores de pK sejam estimados para uma série de temperaturas, por uma simples proporção:

$$pK_{T_2} = pK_{T_1} \cdot \frac{T_1}{T_2} \quad (12)$$

onde pK_{T_1} e pK_{T_2} são os potenciais de reação nas temperaturas absolutas de T_1 e T_2 .

A dependência do potencial de reação, inversamente proporcional à variação da temperatura, conduz a um aumento no valor absoluto para temperaturas mais baixas.

A primeira etapa que se apresenta no projeto de um processo de separação aplicado à distribuição de um metal entre um metal líquido multicomponente e uma mistura de sais fundidos é a escolha dos principais agentes redutores e do sistema de sais fundidos.

Considerando fatores tecnológicos e econômicos, como resistência à corrosão, ponto de fusão, estabilidade e custos, normalmente a escolha do sistema de sais fundidos se limita a halogenetos.

Johnson (45) apresenta conforme a Fig. 1 os potenciais de reação para urânio, plutônio e principais elementos produtos de fissão inclusive o zircônio. Esses valores para a temperatura de 1000°K foram calculados com base nos dados de energia livre compilados por Glassner (46), para zinco e magnésio como redutores metálicos. Por esta Fig. 1 os potenciais de reação do zircônio são mais favoráveis do que os do urânio.

O potencial de reação, pK , positivo, indica preferência em favor da fase de sais fundidos, enquanto valores negativos significam preferência pela fase metálica líquida.

No entanto, é preciso que se estude conjuntamente a influência dos outros termos, potencial de redução, pR e potencial de oxidação, pO , no coeficiente de distribuição, D , para que se possa prever a fase do sis

tema de líquidos heterogêneos na qual o metal se concentrará. É pouco provável que esses termos, potencial de redução e potencial de oxidação, sejam suficientemente grandes, tanto positivos como negativos para mudar a fase em que se distribue o elemento considerado, quando os valores de pK forem maiores do que + 5, ou menores do que -5.

5.3 POTENCIAL DE REDUÇÃO

O potencial de redução,

$$pR = \frac{m}{r} \log \alpha_R + \log \gamma_M \quad (8)$$

depende

- a) da composição da fase metálica líquida e
- b) da temperatura

Para investigar esta dependência, Johnson (47) considera a fase metálica líquida contendo o metal a ser reduzido, M, o redutor, R, e um solvente metálico, S, nas suas frações atômicas de x_M , x_R e x_S , respectivamente. O metal solvente S é escolhido de tal modo que seu composto SX_S seja de estabilidade relativa bastante baixa para que essencialmente toda a quantidade de S esteja presente na fase metálica líquida.

Como a dependência em apreço é muito complexa, algumas simplificações são possíveis para sistemas de importância prática. Como a concentração do metal a ser reduzido, M, na fase metálica líquida, é geralmente baixa, o seu efeito na atividade do redutor é pequena e com boa aproximação é possível calcular a atividade deste último a partir dos dados experimentais para a fase metálica líquida.

A dependência do termo $\log \gamma_M$ na composição da fase metálica líquida pode ser muito grande. Johnson (48) calculou esse coeficiente de atividade do soluto, na solução redutor-solvente, ou seja, na fase metálica líquida, fazendo uma primeira aproximação ao substituir o valor de γ_M na mistura dos dois metais pelos valores dos coeficientes de atividade de M nos líquidos puros R e S, respectivamente γ_M^R e γ_M^S , quando a diferença entre eles for muito grande.

Assim sendo,

$$\log \gamma_M = x_R \log \gamma_M^R + x_S \log \gamma_M^S \quad (13)$$

Esta equação tende a subestimar o efeito do metal em que M tenha o maior coeficiente de atividade. Quando magnésio é adicionado ao zinco, os coeficientes de atividades dos metais actinídeos e das terras raras são maiores do que os calculados pela equação (13). Neste caso o valor de γ_M^{Mg} é maior do que γ_M^{Zn} de algumas ordens de grandeza. No entanto, essa equação (13) tem sido extremamente útil para previsões quantitativas do efeito da fase metálica líquida no coeficiente de atividade do metal a ser reduzido γ_M , e, por conseguinte no termo $\log \gamma_M$.

Darken (49) e Alcock e Richardson (50), independentemente, sugeriram a adição, à equação (13), do termo $(- \Delta G_{mist}^{x_S} / 2,3 R T)$, proporcional ao excesso de energia livre da mistura da fase metálica líquida, tornando maiores os valores de $\log \gamma_M$ e, portanto, mais próximos dos determinados atualmente.

Substituindo a equação (13) em (8), o potencial de redução, pR , será representado pela equação

$$pR = - \frac{m}{r} \log a_R + \log \gamma_M^S + x_R \log \frac{\gamma_M^R}{\gamma_M^S}, \quad (14)$$

com as aproximações acima citadas.

Um exemplo da dependência do potencial de redução, pR , para a concentração do redutor é dado por Johnson (51), conforme a Fig. 2. No sistema mostrado, a fase metálica líquida exibe desvios negativos do comportamento ideal enquanto que o metal a ser reduzido apresenta um desvio negativo do ideal no solvente puro S e um desvio positivo no redutor puro R, fazendo com que o potencial de redução passe por um valor mínimo. Como consequência do estudo feito por Johnson, resulta a importante indicação de que um redutor, em solução diluída numa fase metálica líquida, considera-se como pouco redutora, se torna um agente redutor mais efetivo do que quando usado puro.

Outro fator importante do potencial de redução é a temperatura em virtude da dependência que existe entre esse parâmetro e $\log \gamma_R$ e

$\log \gamma_M$. Os coeficientes de atividade em sistemas metálicos geralmente tendem para a unidade com o aumento da temperatura. Grandes diferenças no coeficiente de temperatura são encontrados para sistemas diferentes. O efeito da temperatura sobre $\log \gamma_R$ é geralmente pequeno, em sistemas típicos redutor-solvente, mas conforme dados agora disponíveis (52) de soluções de metais actinídeos em metais líquidos, a influência sobre $\log \gamma_M$ é grande e, por conseguinte, sobre o potencial de redução.

5.4 POTENCIAL DE OXIDAÇÃO

O potencial de oxidação,

$$pO = - \frac{m}{r} \log \alpha_{RX_r} + \log \gamma_{MX_m} \quad (9)$$

depende

- a) da fase de sais fundidos e
- b) da temperatura

Como visto anteriormente, a função da escória, composta normalmente de uma mistura de sais é de

a) atuar como um meio em que RX_r , produto da reação, fica em suspensão, contendo o restante de MX_m que não tiver sido reduzido, possibilitando uma boa separação daquele produto para a fase metálica.

b) atuar como proteção sobre o banho, de modo a permitir ser realizada a operação ao ar e

c) exercer influência sobre o rendimento da redução.

Em geral, os sais escolhidos têm uma estabilidade bastante alta, de modo a não reagirem apreciavelmente com a fase metálica líquida, isto é, o valor de $\log D$ para a mistura é um número positivo grande.

Para o cálculo do potencial de oxidação é necessário o conhecimento da atividade do oxidante RX_r e do coeficiente de atividade da forma oxidada do metal, isto é, de MX_m , na fase de sais fundidos.

Mas, como visto anteriormente,

$$\log D = pK + pR - pO \quad (10)$$

onde

$$pO = - \frac{m}{r} \log \alpha_{RX_r} + \log \gamma_{MX_m} \quad (9)$$

A substância oxidada formada, presente na fase de sais fundidos, onde estará diluída, terá sua atividade reduzida. Diminuindo o valor de $\log \alpha_{RX_r}$, aumentará o valor de pO , fazendo diminuir, também, $\log D$ e, por isso, deslocando o equilíbrio da equação (2) para a direita. Se o sal reagir com esta substância oxidada formada, então sua ação será maior do que a de simples diluição.

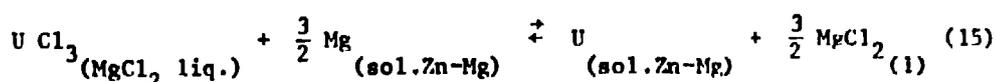
Se a fase de sais fundidos também reagir com a forma oxidada do metal MX_m , isto é, com a substância a ser reduzida, esta terá seu coeficiente de atividade significativamente menor que a unidade, tornando $\log \gamma_{MX_m}$ negativo, diminuindo o potencial de oxidação que pode tornar-se até mesmo negativo, causando a inversão do equilíbrio da equação (2) para a esquerda.

Um grande número de dados termodinâmicos (53) em misturas binárias de sais fundidos são disponíveis e para muitos oxidantes comuns, dados sobre a atividade ou são disponíveis ou podem ser calculados com precisão. Por outro lado, os valores de $\log \gamma_{MX_m}$ para os halogenetos tanto dos actinídeos como das terras-raras (que são de particular significado no desenvolvimento de métodos para reprocessamento de elementos combustíveis nucleares) não são geralmente disponíveis. Os dados conhecidos indicam serem bastante comuns desvios significativos do comportamento ideal. Os valores de γ_{MX_m} comparados aos valores extremos de γ_M nos metais líquidos não têm sido apresentados.

5.5 COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO

Como aplicação da equação (10), Johnson (54) calculou o coeficiente de distribuição do urânio entre cloreto de magnésio líquido e fases metálicas líquidas constantes de soluções de zinco-magnésio. Nesse caso, Johnson dispôs dos dados termodinâmicos ou os estimou com boa precisão.

A reação de equilíbrio, envolvida, pode ser escrita:



Foram usados os dados de energia livre apresentados por Egan, Mc Coy e Bracken (55), fundamentados em medidas da força eletromotriz de células galvânicas com eletrólito sólido a alta temperatura. Os valores achados para energia livre de $MgCl_2$ coincidem bem com os valores encontrados em literatura mais antiga, mas apresentam significativa diferença no caso de $U Cl_3$.

O potencial de redução foi calculado com os dados experimentais das atividades de magnésio e urânio em soluções de zinco-magnésio. Para calcular $\frac{3}{2} \log \alpha_{Mg}$ foram usados os dados de atividade apresentados por Terpilowsky (56), que estão de acordo com os determinados por Eremenko e Lukashenko (57). O coeficiente de atividade do urânio foi calculado com os dados da célula galvânica a alta temperatura no sistema urânio-zinco, por Johnson e Feder (58) e com os dados de solubilidade de Martin (59), não publicados, correspondentes a urânio em soluções de zinco-magnésio.

O potencial de oxidação envolve somente $\log \gamma_{U Cl_3}$ em puro cloreto de magnésio líquido, já que nessas soluções diluídas α_{MgCl_2} é quase igual a 1. Os dados experimentais não são disponíveis para o sistema $U Cl_3 - MgCl_2$. Comparados com os dados apresentados por $U Cl_3$ em outras fases salinas, conforme Rand e Kubaschewski (60), Johnson concluiu que $\gamma_{U Cl_3}$ em $MgCl$ líquido a 800°C é aproximadamente a unidade e, por conseguinte, o $\log \gamma_{U Cl_3}$ é zero.

Os valores calculados de $\log D$ na tabela I, por Johnson, concordam plenamente com os valores experimentais apresentados por Knighton e Steunenberg (61). Nesse exemplo, $\log D$ varia com a composição da fase metálica líquida, o que é típico dos metais actinídeos e das terras raras, conforme os referidos autores. Deve ser notado um mínimo no coeficiente de distribuição, para concentrações relativamente baixas de magnésio. Deve ser notado, também, que o potencial de redução traz o coeficiente de distribuição para um valor mais próximo da unidade, fazendo com que a separação real seja menor para a fase metálica do que seria levando em consideração apenas pK .

TABELA I

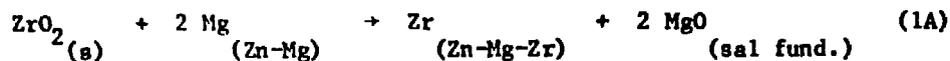
Cálculo de Distribuição de Urânio Entre Soluções de Magnésio-Zinco
e Cloreto de Magnésio Líquido a 800°C (Ref. 43)

x_{Mg}	pK	pR		pO		log D	
		$-3/2 \log a_{Mg}$	$\log \gamma_U$	$-3/2 \log a_{MgCl_2}$	$\log \gamma_{UCl_3}$	Calc.	Obs (61)
0,0063	-4,45	4,60	-0,74	0,00	0,00	-0,59	-0,51
0,059	-4,45	2,92	-0,31	0,00	0,00	-1,84	-1,87
0,144	-4,45	2,03	0,26	0,00	0,00	-2,16	-2,08
0,290	-4,45	1,24	1,10	0,00	0,00	-2,11	-2,03
0,465	-4,45	0,87	2,02	0,00	0,00	-1,56	-1,66
0,606	-4,45	0,43	2,74	0,00	0,00	-1,28	-1,30
0,698	-4,45	0,30	3,19	0,00	0,00	-0,96	-0,99
0,779	-4,45	0,21	3,60	0,00	0,00	-0,64	-0,63
0,802	-4,45	0,18	3,72	0,00	0,00	-0,55	-0,51

CAPÍTULO 6 - ANÁLISE DAS VARIÁVEIS DO PROCESSO DE REDUÇÃO

6.1 VARIÁVEIS DO PROCESSO

Do estudo feito no capítulo anterior, as variáveis do processo para a redução do óxido de zircônio por magnésio líquido, conforme a reação:



são relacionadas

- a) à fase metálica
- b) à fase de sais fundidos
- c) à temperatura

devendo ser considerado também

- d) o efeito de agitação, em relação ao processo estático

6.2 FASE METÁLICA LÍQUIDA

A composição da fase metálica líquida envolve o valor do potencial de redução. Seja uma fase metálica contendo o redutor R, e um solvente metálico S, que desempenha um duplo papel, de fase redutora e coletora de metal M, reduzido.

O metal solvente S é escolhido de tal forma que seu composto SX_s , com o anion univalente X, do composto a ser reduzido MX_m , seja de estabilidade relativa bastante baixa para que essencialmente toda a quantidade de S esteja presente na fase metálica líquida.

Como foi visto no capítulo anterior, a dependência do termo $\log \gamma_M$ na composição da fase metálica líquida pode ser muito grande.

Um exemplo da dependência entre o potencial de redução pR , e a concentração do redutor foi dado por Johnson ⁽⁵¹⁾, conforme a Fig. 2, onde o potencial de redução passa por um mínimo (a cerca de $x_R = 0,16$).

Outro exemplo do efeito de concentração do redutor é apresentado por Hariharan, Knighton e Steunenber ⁽⁶²⁾ que investigaram o efeito da concentração de magnésio na fase metálica líquida, constituída de zin-

co e magnésio, tendo em vista a redução de óxido de tório, conforme a Fig. 3. A variação da concentração de magnésio foi feita entre 1 e 50% , para três composições diferentes de sais fundidos. Com o aumento da concentração de magnésio, a redução aumentou bastante até atingir um máximo a cerca de 8% de magnésio, para todas as três composições, caindo progressivamente, depois de um pequeno patamar. Parece aos autores daquele trabalho que a concentração ótima de magnésio para o processo deve permanecer entre cerca de 5 e 15% da fase metálica líquida.

Finalmente, outro exemplo importante é dado por Knighton e Pavlik (3) quando realizaram duas experiências de redução de fragmentos de cadinho de óxido de zircônio em soluções de zinco contendo 5 e 12% de magnésio. Os resultados destas experiências mostrados na Fig. 4 indicam completa redução do óxido de zircônio por 12% de magnésio na fase metálica e uma redução de 83% pela solução a 5%, em 5 horas, a 800°C. Foram as seguintes as condições de operação:

Metal: 1000 g Zn-Mg (conforme a Fig. 4)
 Escória: 500 g 47,5 % CaCl_2 -47,5 % MgCl_2 -5,0 % MgF_2
 Temperatura: 800°C
 Velocidade de agitação: 600 rpm
 Atmosfera: argônio
 Óxido: 14,4 g de ZrO_2
 Cadinho: de tântalo

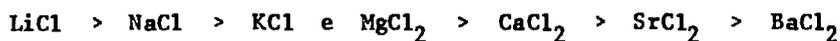
Como consequência do estudo de Johnson (51), resulta a importante indicação de que um redutor, em solução diluída numa fase metálica líquida, considerada como pouco redutora, se torne um agente mais efetivo do que quando usado puro.

6.3 FASE DE SAIS FUNDIDOS

A fase de sais fundidos, como visto anteriormente, é um fator do potencial de oxidação. Se o sal reagir com a substância oxidada formada (RX_r), terá ação maior do que a de simples diluição. Se reagir com a forma oxidada do metal MX_m , isto é, com a substância a ser reduzida, esta terá seu coeficiente de atividade menor que a unidade, tornando $\log \gamma_{\text{MX}}$ negativo. Poderá, assim, haver uma inversão do equilíbrio da equação (2) para a esquerda, devido a uma diminuição do potencial de oxidação que po-

derã até tornar-se negativo.

Knighton e Steutenberg (63) investigaram o efeito da composição salina na redução de U_3O_8 , usando como maiores constituintes os cloretos dos metais alcalinos e alcalino-terrosos, adicionando à mistura uma pequena quantidade de um fluoreto (geralmente foi usado o fluoreto de magnésio) a fim de produzir uma interface limpa e bem definida entre as fases metálica e salina, permitindo uma melhor separação entre as duas fases. Os resultados indicaram que a velocidade e a porcentagem de redução variaram de modo marcante com a espécie dos cátions presentes na fase salina. Nesta investigação, eles associaram os melhores resultados de redução aos cátions alcalinos e alcalinos terrosos de menor peso atômico, isto é, a velocidade e o grau de redução decresceram progressivamente na ordem



O cloreto de magnésio foi o maior constituinte de todas as fases salinas que apresentaram melhores velocidades de redução, tanto para o U_3O_8 como para o ThO_2 , mostrando ser um componente essencial da fase salina. Embora o cloreto de magnésio possa ser usado como único constituinte de uma fase salina satisfatória, a sua diluição com outros cloretos é desejável para o abaixamento do ponto de fusão e decréscimo da pressão de vapor do sal.

Os dois sistemas mais eficazes para ambas as reduções foram os de $LiCl-MgCl_2-MgF_2$ e $CaCl_2-MgCl_2-MgF_2$. Foram ambos examinados a seguir para determinação da concentração mínima do cátion magnésio necessário para completa redução de U_3O_8 . O sistema com cloreto de lítio mostrou-se melhor que o outro e a redução completa correspondeu a uma concentração de 10 a 20 átomos a/o (*) de íons magnésio para o total de cátions da fase salina.

Knighton, Schilb e Walsh (64), estudaram o comportamento do zircônio durante a redução dos óxidos de produtos de fissão. Os resultados das determinações feitas podem ser resumidas, sendo a temperatura de 800°C tempo de 5 horas, cadinho de tântalo e atmosfera de argônio, conforme a

(*) porcentagem atômica

tabela II.

T A B E L A II

Rendimentos de Redução de ZrO_2 para Duas Composições de Misturas de Sais Fundidos (Ref. 64)

Composição (mol %) (*)				Agitação (rpm)	Rendimento de Redução (%)
NaCl	CaCl ₂	MgCl ₂	MgF ₂		
54,2	-	41,1	4,7	500	2
-	47,5	47,5	5,0	600	83

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

A razão para a diferença notável na porcentagem de redução dessas duas experiências não foi totalmente esclarecida. Contudo, acreditaram os pesquisadores, em apreço, que a diferença na composição da escória seja provavelmente o maior fator responsável pela grande diferença nos resultados.

Hariharan e seus colaboradores ⁽⁶⁵⁾ verificaram que juntamente com o íon magnésio, o íon fluor tinha influência sobre a velocidade e o grau da redução de óxido de tório, embora sua colocação na fase salina tivesse sido feita pelas razões expostas anteriormente. Assim, procuraram determinar as concentrações destes íons necessários para produzir reduções satisfatórias. Verificaram que, para reduções superiores a 99% num período de 240 minutos e para uma concentração de anion fluor de cerca de 10 a/o dos anions, a concentração mínima do cátion magnésio é da ordem de 11 a/o. Para 5 a/o de concentração do íon fluor, o mínimo de cations magnésio é de cerca de 15%.

O efeito da composição de escória foi investigado por Knighton e Steunenberg ⁽⁶⁶⁾ para o caso da redução de U_3O_8 , sendo observado que a velocidade de redução decresceu quando a quantidade do produto oxidado da

reação, óxido de magnésio, excedeu de cerca de 11% de sua concentração na escória. Entretanto, reduções subsequentes numa escala de planta piloto com atmosfera de argônio mantiveram bons resultados até 15% (67). Para quantidades maiores de óxido de magnésio, a escória tornou-se tão viscosa que não atuou como proteção adequada do metal líquido contra a oxidação pelo ar atmosférico. Provavelmente o aumento de viscosidade da escória também provocou um decréscimo nas velocidades de redução, diminuindo a mobilidade das partículas de óxido de urânio não reduzidas.

6.4 TEMPERATURA

A temperatura é uma variável dos três potenciais do coeficiente de distribuição.

O potencial de reação é inversamente proporcional à temperatura absoluta, conduzindo a um aumento no valor absoluto do potencial de reação para temperaturas mais baixas.

A temperatura, juntamente com a composição da fase metálica líquida, são os fatores importantes do potencial de redução em virtude da dependência que existe entre aquele parâmetro e $\log \gamma_R$ e $\log \gamma_M$. Os coeficientes de atividade em sistemas metálicos, geralmente, tendem para a unidade com o aumento da temperatura, sendo encontradas grandes diferenças no efeito da temperatura para sistemas diferentes.

O efeito da temperatura sobre $\log \gamma_R$ é geralmente pequeno em sistemas típicos redutor-solvente, mas, conforme dados agora disponíveis⁽⁵²⁾ de soluções de metais actínideos em metais líquidos, a influência sobre $\log \gamma_M$ é grande e, por conseguinte, sobre o potencial de redução.

Da mesma maneira, o potencial de oxidação depende da temperatura em virtude da influência sobre os coeficientes de atividade. O potencial de oxidação envolve somente $\log \gamma_{MX}^m$ na fase de sais fundidos já que $\alpha_{RX}^r = 1$. Por semelhança com uma análise dos dados apresentados para outros sistemas contendo fases salinas⁽⁶⁰⁾, é possível considerar-se $\log \gamma_{MX}^m$ na fase salina, em torno de 800°C, como igual à unidade, aproximadamente.

O efeito da temperatura no coeficiente de distribuição depende principalmente do efeito da temperatura nos potenciais de reação e de re-

dução. As faixas de temperatura de uso prático não são bastante grandes para ocasionar grandes variações nos potenciais de oxidação ⁽⁶⁸⁾. A equação (12) indica que pK é inversamente proporcional à temperatura absoluta e, portanto, será afetada grandemente pela temperatura. O termo $\log \gamma_M$ na equação (8) é linear na recíproca da temperatura absoluta e na prática tem apresentado coeficientes para o termo $1/T$ comparável em grandeza ao termo $pK_{T_1} \times T_1$, na equação (12) ⁽⁶⁹⁾. Assim, a uma primeira aproximação, o efeito da temperatura no coeficiente de distribuição deve ser pequeno.

Hariharan e seus colaboradores ⁽⁷⁰⁾, quando realizaram experiências para reduzir óxido de tório, tomaram como variável a temperatura, fazendo reduções a 750, 800 e 850°C. As temperaturas muito abaixo de 700°C são muito pouco afastadas do ponto de fusão da fase salina, para uso prático, enquanto que acima de 850°C a pressão de vapor do zinco é excessiva.

Knighton e Walsh ⁽⁷¹⁾ também estudaram o efeito da temperatura quando fizeram as experiências para redução de U_3O_8 por Zn-5 % Mg, na presença de dois sistemas salinos diferentes (47,5 % $CaCl_2$ -47,5 % $MgCl_2$ -5,0% MgF_2 e 47,5 % $LiCl$ -47,5 % $MgCl_2$ -5,0 % MgF_2), respectivamente. A velocidade de redução realmente decresceu com o abaixamento da temperatura mas os dados obtidos indicam, conforme as Figs. 5 e 6, ser pequeno o efeito dessa variável e que até no caso de U_3O_8 uma redução razoável pode ser obtida em temperaturas tão baixas como 650°C.

6.5 EFEITO DA AGITAÇÃO

O processo para a dezincagem de chumbo desargentado Parkes, que Souza Santos ⁽⁷²⁾ 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 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% de zinco, sendo a operação realizada em cerca de três horas, sob temperaturas baixas da ordem de 660 a 750°C e com rendimentos de 94%. Utiliza o processo em questão a oxidação do zinco existente na fase metálica pelo óxido de chumbo da escória, favorecida pela agitação decorrente da insuflação do nitrogênio (do ar) ou do hidrogênio do vapor d'água. A sujeição do sistema, constituído pela solução metálica e pela escória de amolecimento, à intensa agitação mecânica, por meio de um agitador mecânico, constando essencialmente de hélice de chapa de aço inoxidável presa ao prolongamento

do eixo do motor elétrico, montado em suporte que permitia regular a posição da hélice em relação à superfície do banho líquido, corresponde a aumentar grandemente a velocidade da eliminação do zinco. Nas condições das experiências com agitação mecânica, a dezincagem pôde ser realizada em tempos trinta vezes (entre 28 e 33 vezes) menores do que os correspondentes ao processo estático, nas mesmas condições de temperatura e de proporção de escória.

Knighton e Steunenberg (73) reconheceram o efeito da agitação quando obtiveram velocidades máximas de redução de U_3O_8 , numa fase metálica constituída de zinco -5% magnésio, sendo a fase salina constituída por 47,5 % $CaCl_2$ -47,5 % $MgCl_2$ -5,0 % MgF_2 , na temperatura de 750°C, a 600 rpm. O decréscimo da agitação para 400 rpm apresenta pequenas variações nas velocidades de redução, porém existe uma notável influência quando comparados aqueles valores com os obtidos a 200 rpm.

Já para a redução de óxido de tório na mesma fase metálica de zinco -5% magnésio, numa fase salina constituída por 75,0 % $CaCl_2$ -15,0 % $MgCl_2$ e 10 % CaF_2 , na mesma temperatura de 750°C, Hariharan e seus colaboradores (74) operaram com velocidades de agitação de 200 a 1000 rpm, conforme a Fig. 7. Os resultados mostram que a velocidade de redução do óxido de tório aumentou com a agitação e que só foi conseguida redução completa com pelo menos 800 rpm. A 1000 rpm, o tempo necessário foi de 180 min, quando a 800 rpm foram necessários 240 min. Ainda a 1000 rpm, foi obtida redução de 98% com 120 min.

CAPÍTULO 7 - VARIÁVEIS RELACIONADAS COM A OPERAÇÃO DE DESTILAÇÃO DA LIGA METÁLICA

No processo Kroll, a operação seguinte à fase de redução consiste na eliminação do cloreto de magnésio e magnésio metálico residual, por destilação seletiva. A pressão de vapor do cloreto de magnésio anidro é de 10 mm de Hg a 920°C, o que torna possível sua fácil destilação.

A redução do óxido de zircônio por liga de zinco e magnésio apresenta como produto uma liga ternária à base de zinco, contendo magnésio e zircônio. A fase seguinte à redução consta da remoção do zinco e do magnésio contidos, por destilação, proporcionando um resíduo sólido rico em zircônio, poroso, que é a esponja de zircônio.

As pressões de vapor dos metais puros presentes na liga ternária são dadas pelas seguintes expressões aproximadas (75):

$$\log p_{Zn} = - \frac{6.670}{T} + 12,00 - 1,126 \log T$$

$$\log p_{Mg} = - \frac{7.550}{T} + 12,79 - 1,41 \log T$$

$$\log p_{Zr} = - \frac{31.820}{T} + 11,78 - 0,50 \log T$$

sendo p em mm Hg e T em °K

As pressões parciais de zinco, magnésio e zircônio correspondentes às ligas ternárias 88% zinco-7% magnésio e 5% zircônio e 98% zircônio 1% zinco e 1% magnésio constam da tabela III.

Verifica-se que devido à marcada diferença de pressão de vapor existente entre zinco, magnésio e zircônio, a destilação é grandemente preferencial.

A velocidade da destilação aumenta com

- a) a temperatura mais alta de operação na superfície de destilação;

- b) a pressão residual mais baixa, isto é, alto vácuo de modo a haver ausência de gases na atmosfera a não ser os vapores dos próprios metais a serem destilados;
- c) o aumento da superfície exposta do material a ser evaporado;
- d) o inverso da distância entre as superfícies de destilação e de condensação, em combinação com a maior diferença de temperaturas entre as duas superfícies, de modo que uma condensação mais rápida cause um gradiente de concentração maior dos átomos evaporados, proporcionando uma transferência de massa mais eficiente.

T A B E L A III

Pressões de Vapor a 900°C Calculadas (Ref. 75)

Metal	Pressão de vapor dos metais puros (mm Hg)	Pressão parcial na liga 88%Zn-7%Mg-5%Zr (mm Hg)	Pressão parcial na liga 1%Zn-1%Mg-98%Zr (mm Hg)
Zn	721	574	9,4
Mg	100	17,2	3,7
Zr	130×10^{-19}	$4,2 \times 10^{-19}$	124×10^{-19}

CAPÍTULO 8 - PLANEJAMENTO DA PARTE EXPERIMENTAL

A parte experimental constou essencialmente de duas fases. A primeira, de experiências preliminares, teve o objetivo de determinar, tendo em vista as variáveis do processo, a maior carga de óxido de zircônio capaz de ser reduzida no equipamento empregado, de modo a produzir a maior quantidade de zircônio metálico na fase metálica líquida, constituída da liga de zinco-magnésio, a fim de procurar tornar o processo com caracter industrial.

Essa primeira fase foi feita em três séries de experiências, de acordo com a concentração de óxido de zircônio empregada.

A primeira série consistiu no estudo do comportamento da redução de óxido de zircônio por liga de zinco e magnésio, para um teor de zircônio de 1% em relação à liga de zinco e magnésio utilizada, isto é, para a mesma concentração em que foram feitas as experiências no Argonne National Laboratory (76).

Nessa série, foram estudados:

- a) a composição da fase metálica
- b) a composição da fase salina
- c) a temperatura de operação
- d) o tempo de reação

Na segunda série, o teor de zircônio passou a ser de 10% em relação à liga de zinco-magnésio utilizada, tendo em vista o estudo da influência:

- a) da composição da fase salina
- b) do tempo de reação

Finalmente, numa terceira série, o teor de zircônio foi levantado para 20% em relação à liga de zinco-magnésio, onde foi dada ênfase ao estudo da influência da composição salina.

Em virtude dos resultados obtidos nas experiências preliminares realizadas, foi desenvolvida, finalmente, uma quarta série de experiências,

já na segunda fase, em que a quantidade de óxido de zircônio utilizada foi a correspondente para produzir, com redução completa, uma concentração final de zircônio de 10% em relação à liga de zinco-magnésio carregada, tal como na segunda série. já que os resultados obtidos na terceira série foram baixos. Essa segunda fase teve como finalidade a comprovação dos resultados anteriormente obtidos, procurando otimizá-los.

Já com os sais fundidos isoladamente, em operações anteriores à redução, carregando-se pedaços da mistura, já solidificada, ao cadinho do forno de redução, foi, então, sucessivamente sendo alterado o procedimento das reduções, de modo a:

a) substituir a pastilha 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 (77).

b) carregar a liga de zinco e magnésio e a escória pré-fundida, no cadinho, posto a secar a 300°C e não na temperatura ambiente (78,79), sendo o óxido de zircônio adicionado após o forno ter atingido a temperatura.

c) 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 zinco-magnésio.

d) carregar o óxido de zircônio em íntimo contato com a liga de zinco-magnésio e, por cima, a escória previamente preparada com o forno a 300°C, a carga sendo gradualmente aquecida até a temperatura da experiência (80).

e) carregar o óxido de zircônio em íntimo contato com a liga de zinco-magnésio 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.

f) carregar a liga de zinco-magnésio e a escória previamente preparada com o forno a 3009C, sendo a carga gradualmente aquecida até a temperatura da experiência, quando o óxido de zircônio compactado em pastilhas foi lançado sobre o banho.

Não foi estudado o efeito da velocidade da agitação, porquanto nas três primeiras séries foi utilizado um motor ao qual se acoplou um sistema de polias, acionando o agitador a uma velocidade nominal constante de 600 rpm. Para a quarta série foi utilizado um outro motor de modo a imprimir ao agitador uma velocidade nominal constante de 950 rpm.

A profundidade da hélice do agitador foi mantida praticamente constante a 2 cm do fundo do cadinho, de modo a ficar abaixo da interface proveniente das fases de sais fundidos e de metais líquidos, cerca de 1 cm.

Não existindo o diagrama ternário, a Fig. 8 apresenta uma montagem dos dois diagramas binários de zinco-magnésio (81) e zinco-zircônio (82), bem como do trecho de interesse do diagrama binário magnésio-zircônio (83).

A operação de destilação foi planejada para ser feita em retorta horizontal sob vácuo, em ciclos de 7 e 14 horas e para as temperaturas de 7509C e 9009C, sob a pressão absoluta da ordem de 50 μ Hg.

CAPÍTULO 9 - DESCRIÇÃO DOS MATERIAIS E DO APARELHAMENTO EMPREGADOS

9.1 ÓXIDO DE ZIRCÔNIO

Foi empregado óxido de zircônio proveniente de três fornecimentos da Administração da Produção da Monazita, sendo o primeiro como óxido de zircônio técnico e os outros dois como óxido hidratado de zircônio.

O óxido de zircônio comercial contém aproximadamente 2% de óxido de háfnio (84). Como não há indicações de que a presença de háfnio afete a redução do óxido de zircônio, sua influência não foi considerada neste estudo. Cabe aqui salientar que o zircônio empregado para fins nucleares deve ser quase que totalmente isento de háfnio. Esta especificação é muito importante porque o zircônio tem uma baixa seção de choque para captura de neutrons térmicos ($\sigma=0,18$ barn) enquanto a do háfnio é bastante alta ($\sigma=115$ barn). De acordo com especificações usuais, o zircônio para ser empregado em reatores deve possuir um teor inferior a 100 ppm de háfnio.

A primeira partida recebida constou de 1000 g de óxido de zircônio técnico, que foi utilizado como recebido, apesar dos 8% de P_2O_5 .

A segunda partida constou de um óxido hidratado de zircônio contendo 62,8% de ZrO_2 e com uma perda ao fogo a 900°C de 28,5%.

Finalmente, a terceira partida também constou de um óxido hidratado de zircônio que foi calcinado, como o material de segunda carga a 900°C por 2 horas em bandejas de ferro fundido com 26% de alumínio, fabricadas no Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo.

A tabela IV reproduz as análises de amostras dos lotes de óxido de zircônio empregados.

TABELA IV

Análises Químicas do Óxido de Zircônio

	Lote 1 (%)	Lote 2 (%)	Lote 3 (%)
ZrO ₂	80	88	90,1
P ₂ O ₅	8	-	-
Fe ₂ O ₃	1	0,4	0,23
Al ₂ O ₃	1	-	-
TiO ₂	< 0,54	0,26	0,36
K ₂ O		0,6	0,4
Na ₂ O		4,3	4,2
SO ₃		3,1	-
SiO ₂		0,5	0,3

A tabela V apresenta as principais características dos três pós.

TABELA V

Características dos Pós

	Lote 1	Lote 2	Lote 3
Densidade solta (g/cm ³)	1,2	0,8	0,8
Densidade batida (g/cm ³)	1,8	1,5	1,3
Densidade limite (g/cm ³)	1,8	1,7	1,3
Diâmetro médio (μ)	0,4	1,0	0,4
Superfície específica (m ² /g)	3,0	1,0	3,0

9.2 METAIS E ESCÓRIAS

O zinco empregado na fase metálica era zinco eletrolítico, de pureza 99,95%.

O magnésio utilizado para a redução de óxido de zircônio foi importado dos Estados Unidos. É magnésio produzido pelo processo Pidgeon. Nas três primeiras séries, o magnésio foi adicionado em pastilhas de 40 mm de diâmetro, misturado com o óxido de zircônio. Na quarta série, foi usado o magnésio fundido em lingotes, em parte das experiências e, como liga zinco-magnésio, anteriormente preparada, nas restantes.

Nas primeiras experiências, o cloreto de magnésio empregado foi o $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ de pureza comercial. Mais tarde, já na segunda série foi possível obter cloreto de magnésio anidro do Instituto de Pesquisas e Desenvolvimento do Centro Técnico Aeroespacial de São José dos Campos, resultante da redução de cloreto de titânio por magnésio.

Em algumas experiências foi substituído o cloreto de magnésio por cloreto de cálcio ou cloreto de bário, de pureza comercial.

Cloreto e fluoreto de lítio foram preparados pela Administração da Produção da Monazita, em São Paulo, sendo também de pureza comercial.

O fluoreto de magnésio utilizado foi produto resultante das reduções de tetrafluoreto de urânio por magnésio, realizadas na Divisão de Metalurgia Nuclear, dentro do programa de produção de urânio metálico.

O fluoreto de cálcio, na experiência em que foi empregado, consistiu de fluorita moída.

Nas três primeiras séries, uma vez fundida a mistura de sais 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.

Na quarta série, a escória foi preparada à base de 4000 g, que era vazada e guardada em sacos plásticos, sendo utilizada conforme as necessidades.

Nas experiências da quarta série, os diversos procedimentos usados já foram descritos. Assim como a escória já era preparada anteriormente para várias experiências, também uma liga de zinco-12% magnésio passou a ser preparada com antecedência. Por fim, a superestrutura era abaixada, sendo mantida a atmosfera de argônio e só depois de fundidas as duas fases, era posto a funcionar o agitador mecânico durante o tempo previsto.

As modificações nos procedimentos usados para a colocação da carga tiveram como objetivo otimizar as condições em que o óxido de zircônio pudesse permanecer na interface do sistema heterogêneo constituído da fase metálica e da de sais fundidos.

9.3 FORNOS

Para a obtenção do ZrO_2 , a partir da calcinação do óxido hidratado de zircônio, foi utilizado um forno elétrico de mufla Tempeco, de 7 kW.

Para a obtenção das escórias, foi utilizado um forno de cadinho de ferro fundido cromo-níquel, aquecido por resistência elétrica de 13 kW e fabricado pela "Sotite", de São Paulo, permitindo aquecimento de até 1150°C. O cadinho é do modelo usado por Souza Santos ⁽⁸⁵⁾ e depois por Capocchi ⁽⁸⁶⁾, tendo forma de tronco de pirâmide de base quadrada de 178 mm de lado na parte superior, 120 mm de lado na parte inferior e 325 mm de altura, sendo todas as medidas internas. O cadinho é removível, assentado na parte superior por meio de uma junta de amianto. A partir da quinta experiência, a redução de óxido de zircônio por magnésio líquido, dissolvido em liga de zinco-magnésio, foi efetuada em cadinhos de carboneto de silício, de forma troncônica tendo 130 mm de diâmetro superior, 85 mm de diâmetro inferior e 170 mm de altura, também dimensões internas. Os cadinhos foram colocados dentro dos de ferro fundido cromo-níquel, sendo usado o mesmo forno utilizado na obtenção das escórias. O preparo da liga zinco-magnésio, quando usada pronta, foi feito também nestes cadinhos de carboneto de silício. O conjunto formado pelo forno de redução e demais equipamentos auxiliares revestindo os cadinhos de ferro fundido é mostrado na Fig. 9.

Para a operação de destilação, foi utilizado um forno elétrico

de mufla fabricado pela Thermolyne Corporation, de 6,5 kW de 350 mm x 350 mm de dimensões na boca, tendo 600 mm de profundidade.

9.4 CONTROLE DAS TEMPERATURAS

O forno utilizado para a calcinação do óxido de zircônio possui um par termoeletrico fixo, colocado no centro da parede do fundo e ligado a um medidor de temperatura. No forno de cadinho de ferro fundido, a temperatura é controlada por meio de um par termoeletrico fixo, externo ao cadinho e ligado a um medidor marca Engro. O controle da temperatura do banho foi feito por meio de um outro par termoeletrico do tipo de imersão, com duas escalas: uma até 800°C e outra até 1400°C, sendo a porta do par protegida por um tubo de aço inoxidável.

O forno utilizado para a destilação também possui um par termoeletrico fixo, colocado no centro da parede interna do fundo e ligado a um medidor de temperatura marca Engro.

A medição da temperatura da retorta, por ocasião da abertura da tampa, nas vezes em que foi tomada, foi feita através não do flange comum, mas de outro contendo um tubo soldado numa abertura central de modo a permitir a introdução de um par termoeletrico até junto do bote de grafita, onde estava colocada a carga da liga ternária zinco-magnésio-zircônio. Este par termoeletrico foi ligado a um potenciômetro portátil Rubicon da Honeywell.

9.5 AGITADOR MECÂNICO

O efeito da agitação na redução de óxido de zircônio foi incluído em todas as experiências realizadas. O agitador mecânico, mostrado na Fig. 9, consta essencialmente de uma hélice construída com barra de aço inoxidável, presa a um eixo também de aço inoxidável e montado a uma superestrutura, construída com chapa de aço carbono e tijolos refratários que permite regular a altura da hélice em relação ao fundo do cadinho e portanto, à interface das fases metálica e de sais fundidos, ou à superfície do banho líquido.

A superestrutura funciona também como tampa de forno de redução, além de sustentar um motor elétrico que aciona o agitador através de um

acoplamento constante de duas polias e uma correia. Inicialmente foi usado um motor elétrico de 1/4 HP transmitindo uma velocidade nominal constante de 600 rpm. Quando este motor queimou, foi substituído por outro de 1/2 HP que passou a transmitir uma velocidade de 950 rpm.

9.6 ATMOSFERA

Foi dito anteriormente que uma das funções da escória é atuar como proteção sobre o banho, de modo a permitir ser realizada a operação ao ar.

Knighton e Steunenber ⁽⁸⁷⁾ realizaram a redução de óxidos de urânio ao ar. Entretanto, Hariharan, Knighton e Steunenber ⁽⁸⁸⁾, após as experiências preliminares ao ar, passaram a utilizar atmosfera de argônio, por terem verificado que as reduções de óxido de tório eram mais rápidas e mais reprodutíveis quando realizadas sob atmosfera inerte e por isso, conduziram toda a parte final de suas experiências em forno com atmosfera de argônio. A atmosfera inerte, mantida sobre o sistema constituído das duas fases, tenta evitar a oxidação da fase metálica, que poderia ficar exposta ao ar, durante a agitação do banho, enquanto se processa a redução do óxido.

Tendo em vista esses resultados anteriores, apenas uma experiência foi realizada ao ar. Todas as demais foram feitas em atmosfera de argônio.

A insuflação de argônio sobre o banho é feita através de um tubo de aço inoxidável ligado por meio de uma mangueira de borracha flexível a um medidor de vazão e de pressão adaptado ao cilindro de gás. Este tubo de aço inoxidável é introduzido no forno através de uma abertura circular de 70 mm, por onde é introduzido o par termoeletrico do tipo de imersão Engro, já mencionado.

A superestrutura refratária se assenta sobre a parte superior abaulada do cadinho e sobre a chapa de aço que mantém o cadinho em posição, possibilitando o fechamento do forno. A colocação e a retirada da superestrutura é feita por meio de uma talha manual.

9.7 ANÁLISES

Em cada uma das experiências foram retiradas amostras separadas das partes superior e inferior dos lingotes, além de amostras retiradas do banho de liga de zinco-magnésio, contendo zircônio, por meio de um tubo de pyrex de 3,2 mm de diâmetro interno, na hora do vazamento. Para essa amostragem, o líquido era rapidamente aspirado por meio de seringa de borracha colocada na sua extremidade superior. A barra cilíndrica assim obtida representava uma amostra do líquido, sem possibilidade de contaminação ou de segregação. Esse processo foi desenvolvido por Souza Santos (89) e serviu para confirmar a média dos resultados obtidos, quando retiradas as amostras dos lingotes. O material assim obtido era devidamente numerado e enviado ao Departamento de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica que fazia a determinação de zinco, magnésio e zircônio, dissolvendo as ligas com ácido clorídrico 5-6M a quente, sendo a solução colocada em balão volumétrico.

Para a titulação de zinco e magnésio, uma alíquota da solução é pipetada para um copo e alcalinizada com hidróxido de amônio até excesso, para a precipitação de zircônio e de algum ferro (contaminação). Os hidróxidos de zircônio e de ferro são separados por filtração. O precipitado é lavado com solução amoniacal, sendo a lavagem recolhida junto com o filtrado. Zinco e magnésio são titulados conjuntamente no filtrado, após tamponar a solução em pH 10,3. A titulação é feita com sal de amônio do ácido EDTA e usando preto de eriocromo como indicador.

Numa segunda alíquota, adiciona-se fluoreto de amônio para mascarar o magnésio e repete-se a titulação com EDTA-preto de eriocromo, para a determinação do zinco. Magnésio é calculado por diferença.

A determinação de pequenos teores de zircônio nas soluções provenientes da dissolução das ligas é feita por método fluorimétrico através do complexo formado com morina em solução HCl 2M. A fluorescência do complexo zircônio-morina é totalmente mascarada e desaparece pela adição de EDTA. A medida da concentração de zircônio na solução é feita pela diferença de intensidade de fluorescência com morina antes e depois da adição de EDTA. O complexo zircônio-morina é excitado em 415 m μ e a medida da intensidade da fluorescência é feita em 502 m μ .

A determinação de maiores teores de zircônio é feita gravimetricamente usando-se ácido mandélico. A solução contendo zircônio é alcalinizada com excesso de NH_4OH , sendo a mistura filtrada. O hidróxido de zircônio é dissolvido com HCl ; a solução é diluída com água e aquecida a 80°C . A esta, é adicionada uma solução de ácido mandélico a 16%, lentamente, sob agitação. O precipitado é digerido em chapa quente durante uma hora e depois filtrado, ainda quente, em papel bem fechado. O precipitado é lavado com solução quente contendo ácido clorídrico e ácido mandélico. Finalmente, o precipitado é secado e calcinado a ZrO_2 e pesado.

Os resultados das análises assim obtidos foram fornecidos pelo Departamento de Engenharia Química através de Memorandos (90).

9.8 ARRANJO PARA DESTILAÇÃO

A remoção do zinco e do magnésio da liga ternária zinco-magnésio-zircônio é feita através de um tratamento por destilação a vácuo. No entanto, o zircônio, em pó ou em forma de esponja, tem uma tendência enorme a tornar-se pirofórico (91,92). O forno usado para destilação no processo Kroll USBM (20), tem dois sistemas de vácuo e a operação é realizada, conforme um resumo apresentado no Capítulo IV, de modo a ser evitada a possibilidade de explosão ao ser aberto o depósito de zircônio. Por esse motivo, foram feitos esforços no sentido de serem estabelecidas condições de destilação que pudessem produzir uma esponja estável de zircônio, e não pirofórica.

Souza Santos, Corrêa da Silva e Martini (93) montaram um arranjo para a destilação do zinco contido nas ligas de zinco-prata, com baixos teores de chumbo, obtidas no tratamento das "crostas Parkes", na metalurgia de chumbo de Apiai, São Paulo.

Capocchi (94) montou um arranjo semelhante para a destilação de tório contido na liga ternária zinco-magnésio-tório.

Aproveitando a experiência desses pesquisadores, para a destilação da liga ternária zinco-magnésio-zircônio, foi usado um equipamento consistindo em uma retorta acoplada a um condensador, constituído por uma camisa d'água, sendo o sistema fechado e ligado a uma bomba mecânica, conforme mostra esquematicamente a Fig. 10. O interior do condensador é li

gado por uma canalização de tubo de borracha para vácuo, ao cilindro de gás inerte, argônio ou hélio. A admissão do gás pode ser controlada por uma válvula de vidro, interposta na canalização. A camisa d'água é feita de tubo de aço 1020 de 101,6 mm de diâmetro interno, colocado dentro de outro tubo de aço 1020 de 152,4 mm de diâmetro interno, ambos com 3 mm de parede, com um comprimento total de 278 mm, ligados entre si por flanges de 9,6 mm de espessura tendo 305 mm de diâmetro. Essa camisa d'água tem tubulações para entrada e saída de água e foi projetada e executada no Instituto de Energia Atômica.

As duas extremidades do condensador possuem câmaras de proteção, interligadas, nas quais pode circular também um gás inerte, sob pressão, a fim de assegurar uma atmosfera protetora dentro da retorta, caso haja uma falha na estanqueidade do sistema, a qual provocaria, por arrasto, a admissão do ar na retorta.

O material é colocado no interior da retorta, dentro de um bote de grafita, na zona aquecida e os vapores metálicos desprendidos são condensados na parte refrigerada do condensador. A retorta é de aço com cromo e níquel e foi fundida no Instituto de Pesquisas Tecnológicas.

Uma camisa de condensador, feita de chapa de aço, recebe os vapores metálicos, constituídos principalmente por zinco e magnésio, já que a destilação é grandemente seletiva em relação ao zircônio. No recipiente de grafita, permanece depositado um resíduo sólido poroso, rico em zircônio.

Nas experiências, foi utilizada uma bomba mecânica rotativa de óleo, marca "Duo-Seal", de um único estágio, com pressão limite de 10^{-2} mm Hg, capacidade de evacuação de 21 l/min e velocidade de 450 rpm, sendo acionada por um motor de 1/2 CV e 1745 rpm. A pressão residual foi medida por meio de um medidor de vácuo do tipo par termoeletrônico GTC-100 da Consolidated Vacuum Corporation, Estados Unidos, com precisão de leitura de 5 μ Hg.

A retorta é colocada num forno elétrico de mufla, já citado, através de uma abertura numa parede construída especialmente com material refratário. O conjunto constituído da retorta e do condensador é montado externamente num carro suporte, capaz de permitir fácil colocação do sistema no forno ou sua retirada após a operação de destilação.

CAPÍTULO 10 - RESULTADOS OBTIDOS

10.1 PRIMEIRA SÉRIE

O efeito da concentração do redutor magnésio na fase metálica, tendo como solvente metálico zinco, foi investigado para teores de 6 e 12% Mg.

A tabela VI apresenta os resultados para essas duas porcentagens de magnésio nas seguintes condições:

Redutor - 1000 g de liga zinco com magnésio

Escória - 750 g de 47,5 % $MgCl_2$ - 47,5 % $LiCl$ - 5,0 % MgF_2

Óxido - 15 g de ZrO_2 em dispersão com o magnésio

Temperatura inicial do banho - 720°C

Velocidade da agitação - 600 rpm

Cadinho - carboneto de silício dentro do cadinho de ferro fundido

Atmosfera - argônio, com vazão de 3 l/min

Tempo - 30 minutos

T A B E L A VI

Influência da concentração de magnésio sobre o rendimento das reduções

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

Nota-se a marcada influência da concentração de magnésio, conforme os estudos de Johnson (51), Hariharan, Knighton e Steunenberg (62) e Knighton e Pavlik (3).

Na tabela VII são apresentados os valores dos rendimentos para diferentes composições das escórias nas seguintes condições:

Redutor - 1000 g de liga 88% Zn-12% Mg

Escória - 750 g da composição indicada

Óxido - 15 g de ZrO_2 em dispersão com o magnésio

Temperatura inicial do banho - 720°C

Velocidade da agitação - 600 rpm

Cadinho - carboneto de silício dentro do cadinho de ferro fundido

Atmosfera - argônio com vazão de 3 l/min

Tempo-30 minutos

Algumas observações podem ser feitas com os dados obtidos:

1. Existe uma influência notável da fase salina sobre a redução, conforme foi estudado anteriormente;

2. A escória mais eficiente foi a que tem composição de 47,5 % $MgCl_2$ - 47,5 % $LiCl$ - 5,0 % MgF_2 , mostrando que $LiCl$ é mais eficiente que $CaCl_2$

3. A variação das porcentagens de $MgCl_2$ e de $LiCl$, reduziu a eficiência da escória, indicando o efeito da concentração do íon magnésio

T A B E L A VII

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

na velocidade de redução de ZrO_2 , conforme resultados dos estudos de Knighton e Steunenberg (63).

4. A escória com $CaCl_2$ foi ligeiramente mais eficiente do que a de $BaCl_2$. Knighton e Steunenberg (63) atribuíram os melhores resultados de redução aos cations alcalinos e alcalino-terrosos de menor peso atômico. Assim, $CaCl_2 > BaCl_2$.

5. A escória menos eficiente foi a de composição de 50,0 % $MgCl_2$ e 50,0 % $LiCl$. Assim, juntamente com o íon magnésio, o íon fluor também tem influência sobre a velocidade e a eficiência da redução do óxido de zircônio. Esse efeito já havia sido comprovado por Hariharan e seus colaboradores (65), no caso da redução de óxido de tório. Convém salientar que foi com a finalidade de produzir uma interface limpa e bem definida entre as fases metálica e salina que pesquisadores do Argonne National Laboratory adicionaram à mistura de cloretos dos metais alcalinos e alcalino-terrosos pequenas quantidades de um fluoreto.

6. Finalmente, há possibilidade de recuperação das escórias, mantendo-se ainda elevada a eficiência da redução.

O efeito da temperatura foi verificado para 750 e 800°C. Os resultados constam da tabela VIII, para as seguintes condições:

Redutor - 1000 g de liga 88% Zn-12% Mg

Escória - 750 g de 47,5 % $MgCl_2$ - 47,5 % $LiCl$ - 5,0 % MgF_2

Óxido - 15 g de ZrO_2 em dispersão com o magnésio

Velocidade de agitação - 600 rpm

Cadinho - carboneto de silício dentro do cadinho de ferro fundido

Atmosfera - argônio com vazão de 3 l/min

Tempo - 30 minutos

Conforme visto anteriormente, as temperaturas muito abaixo de 750°C são próximas do ponto de fusão da fase salina, enquanto que, acima de 850°C, a pressão de vapor do zinco é excessiva.

T A B E L A VIII

Influência da Temperatura sobre o Rendimento das Reduções

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

A pequena variação da porcentagem de rendimento da operação de redução do óxido de zircônio com o tempo está indicada na tabela IX, nas condições especificadas:

Redutor - 1000 g de liga 88% Zn-12% Mg

Escória - 750 g de 47,5 % $MgCl_2$ - 47,5 % LiCl - 5,0 % MgF_2

Óxido - 15 g de ZrO_2 em dispersão com o magnésio

Temperatura inicial do banho - 720°C

Velocidade de agitação - 600 rpm

Cadinho - carboneto de silício dentro do cadinho de ferro fundido

Atmosfera - argônio com vazão de 3 l/min

T A B E L A IX

Influência do Tempo sobre o Rendimento das Reduções

Experiência	Tempo (min)	Rendimento (%)
10	20	55
1	30	56
11	60	66

Os resultados indicam que com vinte minutos de operação o rendimento atinge a metade da concentração do zircônio colocado, elevando-se a

dois terços no fim de uma hora.

Manteve-se atmosfera de argônio nas experiências depois que foram verificados melhores resultados do que ao ar. A tabela X mostra esses resultados para as mesmas condições da tabela anterior do tempo de 20 minutos, a vazão de argônio sendo de 3 l/min.

T A B E L A X

Influência da Atmosfera sobre o Rendimento das Reduções

Experiência	Atmosfera	Rendimento
12	ar	11
10	argônio	55

10.2 SEGUNDA SÉRIE

Na segunda série de experiências o teor de zircônio passou a ser de 10% em relação à liga de zinco-12% magnésio que foi mantida constante. Primeiramente foi verificada a influência da fase salina:

1. substituindo 5,0 % MgF_2 por 5,0 % CaF_2 ou por 10 % LiF
2. substituindo o cloreto de magnésio comercial pelo $MgCl_2$ anidro, proveniente das reduções de cloreto de titânio por magnésio, como indicado anteriormente.

As condições foram as seguintes:

Redutor - 500 g de liga 88% Zn-12% Mg

Escória - 2000 g de escória, da composição indicada

Óxido - 75 g de ZrO_2 em dispersão com o magnésio

Temperatura inicial do banho - 720°C

Velocidade de agitação - 600 rpm

Cadinho - carboneto de silício dentro de cadinho de ferro fundido

Atmosfera - argônio, com vazão de 5 l/min

Tempo - 60 minutos

Na tabela XI, a composição salina 47,5 % $MgCl_2$ -47,5 % $LiCl$ -5,0 % MgF_2 apresenta, como na primeira série de experiências, embora relativamente baixo, o melhor resultado. A substituição do $MgCl_2$ comercial pelo anidro na escória preparada à base de 45,0 % MgF_2 -45,0 % $LiCl$ -10,0 % LiF melhorou bastante a porcentagem de rendimento da operação para a mesma composição de escória. O mesmo aconteceu com a composição 47,5 % $MgCl_2$ - 47,5 % $LiCl$ - 5,0% MgF_2 quando as condições foram alteradas para 1000 g de fase metálica, 1000 g de escória e 150 g de óxido de zircônio no tempo de 30 minutos, quando o rendimento aumentou de 21 para 38% (tabela XII).

T A B E L A XI

Influência da Fase Salina sobre o Rendimento das Reduções da Segunda Série de Experiências

Experiência	Composição (mol %)					Rendimento (%)
	$MgCl_2$	$LiCl$	MgF_2	CaF_2	LiF	
21	47,5	47,5	5,0	-	-	18
22	47,5	47,5	-	5,0	-	11
23	45,0	45,0	-	-	10,0	4
24 (*)	45,0	45,0	-	-	10,0	13

(*) $MgCl_2$ anidro

T A B E L A XII

Influência do Cloreto de Magnésio Empregado sobre o Rendimento das Reduções

Experiência	$MgCl_2$	Rendimento
25	comercial	21
26	anidro	38

A influência do tempo foi estudada para as mesmas condições anteriores. A tabela XIII resume os resultados e compara também com os obtidos para essa mesma composição com uma composição salina de 40,0 % - $MgCl_2$ -40,0 % $LiCl$ -20,0 % LiF , ambas com $MgCl_2$ anidro, que passou a ser utilizado até o fim das experiências.

Os resultados são pouco inferiores aos achados por Knighton e Pavlik (3) para concentração de 1% de Zr em relação ao redutor, com exceção do rendimento para 30 minutos, que é equivalente. As escórias se equivalem e os rendimentos aumentaram muito pouco de 30 para 90 minutos.

T A B E L A XIII

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

10.3 TERCEIRA SÉRIE

Na terceira série de experiências, foi aumentado o teor de zircônio para 20% da quantidade de redutor. Foi feito um estudo sobre o efeito da composição das escórias, para as mesmas condições anteriores no tempo de 60 minutos.

Os resultados são comparáveis para as escórias 47,5 % $MgCl_2$ 47,5 % $LiCl$ -5,0 % MgF_2 e 40,0 $MgCl_2$ -40,0 % $LiCl$ -20,0 % LiF e melhores do que os da composição 45,0 % $MgCl_2$ -45,0 % $LiCl$ -10,0 % LiF e da refusão des

ta última escória. No entanto, devido ao baixo rendimento (tabela XIV, o estudo passou a ser feito à base da adição de zircônio correspondente a 10% da liga zinco-magnésio, como na segunda série.

T A B E L A XIV

Efeito da Composição Salina sobre o Rendimento das Reduções na Terceira Série de Experiências

Experiência	Composição (mol %)				Rendimento (%)
	MgCl ₂	LiCl	MgF ₂	LiF	
40	47,5	47,5	5,0	-	23
41	45,0	45,0	-	10,0	10
42 (*)	45,0	45,0	-	10,0	16
43	40,0	40,0	-	20,0	23

(*) re-utilização da escória anterior

10.4 QUARTA SÉRIE

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

Mostram os valores obtidos que:

1. No procedimento inicial, como já estudado, as escórias se equivalem e o aumento do rendimento com o tempo foi pequeno, sendo até mesmo nulo entre 30 e 60 minutos.

2. As escórias de 47,5 % MgCl₂-47,5 % LiCl-5,0 % MgF₂ com MgCl₂ anidro secando ou não o LiCl se equivalem sendo que o procedimento resultante da colocação do magnésio e do óxido de zircônio, separadamente, sobre o banho em que estavam fundidos a escória e o zinco, apresenta resultados inferiores ao processo anterior, em que era feito o carregamento do magnésio e do óxido de zircônio, na forma de briquete.

TABELA XV

Influência do Procedimento de Carga e do Tempo de Redução sobre o Rendimento das Reduções

Experiência	Procedimento	Composição (mol %)				Tempo de redução (min)	Rendimento de redução (%)
		MgCl ₂	LiCl	MgF ₂	LiF		
26	Escória / Zn / Pastilha	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(*)	Escória / Zn / Mg / ZrO 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	Liga + Escória / ZrO ₂	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	Escória / ZrO ₂ / Liga	47,5	47,5	5,0	-	30	6
58		47,5	47,5	5,0	-	60	22
59	Liga + ZrO ₂ (-100) + Escória	47,5	47,5	5,0	-	30	30
60		40,0	40,0	-	20,0	60	50
61	Liga + ZrO ₂ (1 mm) + Escória	40,0	40,0	-	20,0	60	28
62	Liga + Escória / Past. ZrO ₂	40,0	40,0	-	20,0	60	31

(*) LiCl seco antes do preparo da escória

3. Esses últimos valores diminuem mais ainda quando são aquecidos a liga e a escória sendo o óxido de zircônio colocado sobre a fase líquida de sais fundidos que sobrenada a fase líquida metálica.

4. Os valores encontrados no procedimento anterior são mais altos no tempo de 30 minutos e, se equivalem para 60 minutos, quando comparados com o carregamento inicial da escória, que, depois de líquida recebe primeiramente o óxido de zircônio e depois a liga. Praticamente os dois procedimentos atuam do mesmo modo, não permitindo perfeito contato entre o óxido de zircônio e a fase metálica líquida, devido a sua densidade solta.

5. Este contato é conseguido quando é feito o carregamento do óxido de zircônio passado na peneira de 100 malhas por polegada linear com a liga, sendo a escória colocada na parte superior e levantada a temperatura do forno até a desejada, quando é posto para funcionar o sistema de agitação. Nesse procedimento, foi conseguido com 60 minutos e com a escória de 40,0 % $MgCl_2$ -40,0 % $LiCl$ -20,0 % LiF , resultado de 50% de redução, comparável com o obtido por Knighton e Pavlik ⁽³⁾, na redução de óxido de zircônio por liga de zinco e magnésio para um teor de zircônio de 1% em relação à liga utilizada.

6. O resultado anterior, que é o melhor obtido para todos os procedimentos, volta a cair, quando é substituído o óxido de zircônio passado na peneira de 100 malhas por polegada linear, por um pó proveniente da trituração de pastilhas de óxido de zircônio, formando grânulos de cerca de 1 mm.

7. Finalmente, o valor do procedimento acima se equivale ao resultado obtido quando o óxido de zircônio é carregado sob a forma de pastilhas sobre as duas fases líquidas e com valores pouco inferiores aos dois procedimentos iniciais.

Pode-se observar nas duas micrografias, correspondentes às Figs. 11 e 12, a estrutura obtida no lingote em que foi obtido o rendimento de redução de 50%.

A Fig. 13 representa, graficamente, as composições das ligas de zinco-magnésio-zircônio obtidas nas quatro séries de experiências.

10.5 EXPERIÊNCIAS DE DESTILAÇÕES

Como já foi dito anteriormente, a operação de destilação foi tentada, inicialmente, em ciclos de 7 e 14 horas e para as temperaturas de 750 e 900°C, com a pressão absoluta da ordem de 50 μ de coluna de mercúrio.

Devido à piroforicidade da esponja, procurou-se fazer a abertura da retorta com injeção de um gás inerte, no caso argônio. No entanto, todas as experiências assim realizadas apresentaram uma esponja bastante pirofórica, que se oxidava ao ser aberta a tampa do condensador. De nada valeu a purgação com argônio, mesmo à temperatura ambiente, ao ser desligada a bomba mecânica para subsequente abertura da tampa do condensador. Foi inclusive verificado por meio de um termômetro colocado no fundo de um tubo de alta pressão soldado na extremidade interna e passante pelo centro da tampa do condensador, que, devido à refrigeração existente, a temperatura interna era de 1°C abaixo da temperatura ambiente. O bote de grafita ao ser retirado para fora da retorta, e em algumas experiências quando ainda dentro, apresentava um material que se inflamava rapidamente em contato com o ar.

Por esse motivo, foi inicialmente substituída a purgação de argônio por hélio, conforme é feito nas operações do processo Korfil-USBM⁽³⁸⁾ de redução do tetracloreto de zircônio por magnésio, na fase de eliminação do cloreto de magnésio e magnésio metálico residual por destilação.

A temperatura de destilação foi de 900°C, o aquecimento tendo sido feito sob velocidade de 150°C/h, a operação sendo conduzida por 15 horas. A pressão absoluta foi da ordem de 50 μ de coluna de mercúrio. É oportuno citar neste ponto a experiência de Campbell e seus colaboradores⁽⁹⁵⁾ com a finalidade de produzir tório a partir de liga de tório-magnésio. Esse autor utilizou pedaços de lingotes de tório-magnésio pesando de 70 a 100 g para tentar a destilação a vácuo em temperaturas de 600 a 850°C e em pressões absolutas variando de 0,1 a 65 μ de mercúrio. Quando a destilação foi conduzida por 16 horas em temperaturas acima de 750°C e com pressões absolutas de menos de 1 μ de mercúrio, ocorreu excessiva migração de material, com subsequente perda de tório. Quando a destilação foi realizada entre 600 e 650°C, foi necessário um tempo excessivamente longo da ordem de 24 horas e o tório produzido, além de conter de 1 a 10%

de magnésio, era pirofórico, tendendo a queimar-se quando exposto ao ar. Os melhores resultados foram obtidos quando a destilação foi realizada por 16 horas, entre 700 e 750°C, numa pressão absoluta de 65 μ de mercúrio, condições em que o tório produzido foi recuperado sob forma relativamente densa e não-pirofórico, demonstrando assim uma menor superfície específica do material esponjoso obtido.

Assim, com a pressão absoluta da ordem de 50 μ de mercúrio foi a retorta, contendo massas de cerca de 1000 g, aquecida sob 150°C/h até a temperatura de 900°C, a qual foi mantida por 15 horas. Para esse tempo, o medidor de vácuo indicava cerca de 60 μ de coluna de mercúrio.

A retorta foi resfriada até a temperatura ambiente, quando foi aberto o registro de hélio, sendo em seguida desligada a bomba, e, finalmente, aberta a tampa do condensador.

O material de forma esponjosa foi analisado (90) para zircônio, zinco, magnésio e ferro. O resultado apresentado indicou 40% de zircônio, 40% de ferro e o restante, magnésio. Como se tratasse de destilação de liga de zinco-magnésio-zircônio obtida por redução em cadinho de carbono de silício, sendo a agitação provocada por hélice construída com barra de aço inoxidável, para outras experiências foi a mesma substituída por outra confeccionada com pã de grafita.

O material proveniente da redução com agitador de hélice de grafita, mantidas as mesmas condições anteriores, apresentou a seguinte composição: 45% de zircônio, 3% de ferro, sendo o restante, magnésio.

Como alternativa para a proteção com hélio, que é de preço elevado, foi feita a substituição do mesmo por um óleo de baixa pressão de vapor, do tipo usado em bomba mecânica de vácuo. Para tanto, foi necessário modificar o sistema de destilação utilizado. Essa modificação consistiu-se em adaptar um reservatório cilíndrico para o óleo, ligado por um registro a um tubo de aço de 12 mm de diâmetro interno que atravessa a tampa do condensador e termina em forma de chuveiro, no interior da retorta sobre o bote de grafita que contém a esponja.

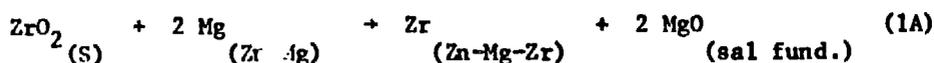
Terminada a destilação e resfriado o sistema retorta-condensador até a temperatura ambiente, o registro era aberto, cautelosamente, de

Cap. 10

modo a se cobrir a esponja obtida com o óleo. O material podia ser assim retirado sem se inflamar. A Fig. 14 mostra o arranjo para a destilação com a modificação acima citada.

CAPÍTULO 11 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Conforme estudo feito, seguido da parte experimental, a reação de redução é representada pela equação



a redução do óxido de zircônio sendo realizada na interface líquido-líquido de um sistema heterogêneo constituído de uma fase metálica e de outra, de sais fundidos. Para que a neutralidade eletrônica seja mantida, a redução do zircônio corresponde à oxidação do magnésio, envolvendo a sua transferência da fase metálica líquida para a fase de sais fundidos. Assim, a fase metálica atua como redutora e coletora do zircônio reduzido, enquanto que a fase constituída de sais fundidos remove o magnésio oxidado, protege o banho metálico e exerce influência sobre o rendimento da redução. O emprego do agitador mecânico tem por objetivo provocar a dispersão da escória na solução metálica, diminuindo as resistências físicas à adução dos reagentes e à remoção dos produtos da reação.

A distribuição do zircônio nesse sistema de líquidos heterogêneos pode ser medida por um coeficiente, D, relacionado à constante termo dinâmica de equilíbrio para a reação, à atividade do magnésio e ao coeficiente de atividade do zircônio, ambos na fase metálica, bem como à atividade do óxido de magnésio e ao coeficiente de atividade do óxido de zircônio, ambos na fase salina.

A parte experimental deste trabalho procurou inicialmente comparar os resultados das reduções feitas com ligas de zinco contendo 6 e 12% de magnésio, respectivamente, na fase metálica líquida.

O efeito da fase metálica líquida se faz sentir no potencial de redução, através do metal escolhido para redutor, que, até mesmo se torna um agente redutor mais efetivo, em solução diluída numa fase metálica líquida, considerada como pouco redutora, do que quando usado puro, conforme mostra a Fig. 2, como consequência do estudo feito por Johnson (51). Nessa figura, o potencial de redução passa por um mínimo para um valor da fração atômica do redutor na fase metálica & cerca de 0,16, enquanto que na tabela I o potencial de redução calculado para a distribuição de urân-

nio entre soluções de zinco-magnésio e cloreto de magnésio líquido a 800°C apresenta um mínimo para a fração atômica de magnésio na liga a cerca de 0,144, em concordância com os valores experimentais encontrados por Knighton e Steunenberg ⁽⁶¹⁾. Para Hariharam, Knighton e Steunenberg ⁽⁶²⁾, que investigaram o efeito da concentração de magnésio na fase metálica líquida, constituída de zinco e magnésio, tendo em vista a redução de óxido de zircônio (Fig. 3), a concentração ótima de magnésio para o processo deve permanecer entre cerca de 5 e 15% da fase metálica líquida. Knighton e Pavlik ⁽³⁾ (Fig. 4) indicam completa redução de óxido de zircônio por uma solução de 12% de magnésio na fase metálica e de 83% a 5% de magnésio em 5 horas a 800°C.

Finalmente, Johnson ⁽⁹⁶⁾, baseado tanto nos valores calculados constantes da tabela I, bem como nos dados experimentais de Knighton e Steunenberg ⁽⁶¹⁾, comparou as curvas de distribuição de cério, plutônio e urânio entre diferentes soluções de zinco-magnésio e cloreto de magnésio líquido. As curvas são bastante semelhantes e passam por um mínimo para uma fração atômica de magnésio na fase metálica de 0,2. (Fig. 15)

Por todos esses motivos é que curva semelhante as três citadas acima deve ocorrer também para o zircônio cujo potencial de reação se situa logo abaixo do urânio e do plutônio, conforme a Fig. 1.

Como os resultados obtidos neste trabalho foram melhores para 88% zinco - 12% de magnésio do que para a liga contendo apenas 6% de magnésio, foi aquela composição escolhida para as demais experiências.

A composição da fase salina se faz sentir no potencial de oxidação. No decorrer das quatro séries de experiências esse efeito pôde ser observado, através dos resultados obtidos.

Assim, a variação das porcentagens de $MgCl_2$ e de $LiCl$, tanto para mais como para menos do valor de 47,5 % de $MgCl_2$, reduziu a eficiência da escória, indicando o efeito da concentração do íon magnésio na velocidade de redução de óxido de zircônio. A escória com $CaCl_2$ foi ligeiramente mais eficiente do que a de $BaCl_2$. O íon fluor, assim como o íon magnésio, têm influência sobre a velocidade e a eficiência da redução do óxido de zircônio. Como consequência, as composições que apresentaram maiores rendimentos foram as correspondentes à 47,5 % $MgCl_2$ anidro - 47,5 %

LiCl e 5 % MgF_2 e à 40,0 % MgCl_2 anidro-40,0 % LiCl e 20,0 % LiF . Isso mostra que o MgCl_2 anidro passou a funcionar melhor do que o MgCl_2 comercial, hidratado, inicialmente utilizado. Pode ter acontecido uma modificação da composição inicial seja durante a secagem, seja durante a fusão da mistura. Assim se dá, provavelmente devido à formação de pequenas quantidades de óxidos ou oxicletores, à oxidação através do ar, à retenção mecânica de óxido de zircônio e à oxidação do magnésio que se transfere da fase metálica para a fase salina. Essa modificação pode alterar bastante a eficiência da operação, conforme foi estudado no ítem 6.3, ou, finalmente, devido à volatilização de alguns cloretos empregados.

Um aumento de viscosidade da escória também influe nas velocidades de redução, já que diminui a mobilidade das partículas de óxido de zircônio, que nela permanecem.

O efeito da temperatura no coeficiente de distribuição depende principalmente de sua influência nos potenciais de reação e de redução. A faixa de temperatura de uso prático nas reduções realizadas é bastante limitada, de modo a não ocasionar grandes variações no potencial de oxidação. Como a influência é inversa nos potenciais de reação e redução, em uma primeira aproximação, o efeito da temperatura no coeficiente de distribuição deve ser pequeno. Nas experiências realizadas, entre 720 e 800°C essa variável não afetou os resultados, sendo que acima de 800°C é observada grande perda de material de ambas as fases.

A relação entre as massas das fases metálica e de sais fundidos influencia os resultados. Com agitação, a relação 1:1 entre metal e escória forneceu bons resultados. O aumento demasiado da quantidade de escória tende a diminuir a redução do óxido de zircônio. Souza Santos⁽⁹⁷⁾ mostra que a sujeição do sistema constituído por solução metálica de zinco em chumbo e por escória de amolecimento a intensa agitação mecânica, permitiu aumentar grandemente a velocidade de eliminação do zinco, por um fator de 30 pelo menos. No entanto, a influência da agitação sobre o aumento da velocidade fora proporcionalmente maior para as experiências realizadas com 25 g de escória por kg de chumbo contendo zinco, do que para as realizadas com 50 g/kg.

Nas quatro séries de experiências precedentemente descritas, além de algumas delas terem sido perdidas por irregularidade de funcionamento

do conjunto, outras o foram por irregularidade no processo de redução. Isto aconteceu, principalmente, nos casos em que o óxido de zircônio, de baixa densidade solta foi carregado após a adição separada de zinco e magnésio ou da própria liga de zinco-magnésio à escória pré-fundida. O óxido de zircônio carregado sobre as duas fases líquidas tinha propensão a permanecer na parte superior da fase de sais fundidos, sem conseguir entrar em contato perfeito com a fase metálica, mesmo através da agitação.

Com a colocação do óxido de zircônio entre pedaços da liga de zinco-magnésio, preparada com antecedência, os quais ficavam por baixo de pedaços da mistura de sais pré-fundidos em operações anteriores à redução, procurou-se contornar o problema do acesso do óxido à face metálica, mudando-se a sede da reação da interface do sistema heterogêneo para o interior da fase metálica. Com isso, o processo passou a depender, apenas, da coleção do óxido de magnésio, produto da reação, pela fase salina. Foi com esse procedimento que foram obtidos os melhores rendimentos da redução do óxido de zircônio por magnésio em zinco, líquidos.

Uma verificação dos resultados das experiências de destilação da liga de zinco-magnésio-zircônio, proveniente da redução anterior, mostra que a atmosfera de argônio, inicialmente utilizada para purgação da retorta após a operação, não foi capaz de proteger a esponja metálica rica em zircônio, que se inflamava em contato com o ar, mostrando a não adsorção do argônio pela superfície da esponja.

A substituição do argônio por hélio, como é utilizado no processo Kroll-USBM, possibilitou a recuperação do zircônio produzido, sem a piroforicidade anterior. Como alternativa, foi tentada, com êxito, a retirada do aglomerado formado de cristais sólidos, sob proteção em óleo, para o que foi feita a modificação da tampa do condensador, com as adaptações necessárias.

O alto teor de ferro encontrado em algumas esponjas obtidas na destilação é explicado pela contaminação de ferro da hélice de aço inoxidável utilizada para a agitação. No entanto, a substituição desse material na hélice, por grafita, ainda apresentou contaminação de ferro da ordem de 3%, que pode ser devida às seguintes causas: preparo das escórias num cadinho de ferro fundido com cromo níquel e óxido de ferro existente no óxido de zircônio.

CAPÍTULO 12 - CONCLUSÕES

O estudo experimental de redução de óxido de zircônio por magnésio em zinco, líquidos, além de representar uma contribuição para o conhecimento da fase de operação intermediária na produção de zircônio metálico, permitiu que várias modificações fossem introduzidas no sentido de adaptar o processo de obtenção do zircônio a rendimentos altos.

Das experiências realizadas e da discussão dos resultados obtidos pode-se concluir que:

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

3. O efeito de 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 metálica e de sais fundidos pode interferir nos resultados. Com agitação, a relação 1:1 entre metal e escória forneceu bons resultados.

5. Para as mesmas condições de operação, num tempo de 60 minutos, o rendimento das reduções foi da ordem de 39% para um teor de zircônio de 10% em relação à liga de zinco-magnésio utilizada, abaixando para 23%, num mesmo intervalo, para uma concentração da ordem de 20%.

6. Ainda para reduções realizadas no tempo de 60 minutos, 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 briquetados conjuntamente formavam uma dispersão do material cerâmico, ZrO_2 , na matriz metálica de magnésio.

7. Na operação de destilação, a atmosfera de argônio não foi capaz de proteger a esponja metálica, rica em zircônio, que se inflamava em contato com o ar. A substituição do argônio por hélio, ou a alternativa da retirada do aglomerado em óleo, foram soluções encontradas para a abertura da retorta no fim da destilação e retirada do metal do recipiente.

8. O alto teor de ferro encontrado, pode ser explicado, além do ataque da hélice de aço inoxidável, pela contaminação das escórias durante o preparo das mesmas, em cadinho de ferro fundido com cromo níquel e pelo teor de óxido de ferro existente no óxido de zircônio. Nas últimas experiências, com a utilização da hélice de grafita, procurou-se diminuir o teor de ferro proveniente do grande ataque da hélice de aço inoxidável, que concorria para o elevado teor de ferro encontrado.

9. O processo estudado nesta tese permite a produção direta de ligas magnésio-zinco-zircônio, podendo-se alterar parcialmente as relações Mg/Zr e Zn/Zr pelo ajustamento das condições de destilação. É entre tanto necessário evitar a contaminação por ferro, conforme foi mostrado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) SCHNEIDER, A., SCHILB, J.D., WALSH, J.W. e WILLIAMS, C.R. - "Pyrometallurgical Reduction Studies. Reduction of Zirconium Dioxide by Liquid Magnesium" - Argonne National Laboratory, Chemical Engineering Division, Summary Report, abr.-jun., 1960, ANL-6183, p. 51, 1960.
- (2) KNIGHTON, J.B., JOHNSON, T.R., CHRISTENSEN, R.L. e WALSH, J.W. - "Pyrometallurgical Reduction Studies - Reduction of Fission Skull Oxides" Argonne National Laboratory, Chemical Engineering Division. Summary Report, jan.-mar., 1961, ANL-6333, pp. 59-61, 1961.
- (3) KNIGHTON, J.B. e 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.
- (4) KNIGHTON, J.B., SCHILB, J.D. e WALSH, J.W. - "Pyrometallurgical Reduction Studies - Behavior of Zirconium during the Reduction of Fission Oxide". - Argonne National Laboratory, Chemical Engineering Division, Summary Report, jan.-mar., 1962, ANL-6543, pp. 45-46, 1962.
- (5) PIERCE, R.D. e TOBIAS, K.R. - "Demonstration of the Skull Reclamation Process - Zirconium Removal". - Argonne National Laboratory, Chemical Engineering Division, Summary Report, jul.-set., 1962, ANL-6596, p. 48, 1962.
- (6) BURRIS JR, L. e STEUNENBERG, R.K. - "Processes Utilizing Liquid Metal Solvents - Zirconium Removal". - Argonne National Laboratory, Chemical Engineering Division, Summary Report, jan.-mar., 1963; ANL-6687, pp. 32-34, 1962.
- (7) PIERCE, R.D., TOBIAS, K.R. e QUATTROPANI, N. - "Small Scale Studies of the Skull Reclamation Process". - Argonne National Laboratory, Chemical Engineering Division, Semiannual Report; jul.-dez., 1963, ANL-6800, pp. 62-67, 1963.
- (8) VOGEL, R.C., LEVENSON, M. e MUNNECKE, V.H. - "Pyrometallurgical Processes". - Argonne National Laboratory, Chemical Engineering Division. Research Highlights, mai 1963-abr. 1964, ANL-6875, p. 19, 1964.

- (9) 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.
- (10) BERZELIUS, J. - "Zirconium Obtained by the Reduction of Potassium-Zirconium Fluoride". - Poggendorff Annalen, v. 4, p. 121, 1825, em H.S. Kalish, vide ref. (26).
- (11) KROLL, W.J. e SCHLECHTEN, A.W. - U.S. Bureau of Mines, Inform. Circ. I.C. - 7341, p. 5, 1946, em K.A. Walsh, vide ref. (27).
- (12) LELY, D. e HAMBURGER, L. - Zeitschrift Anorg. Chem., v. 87, p. 223, 1914, em T.D. Souza Santos, vide ref. (31).
- (13) MARDEN, J.W. e RICH, M.N. - Ind. Eng. Chem., v. 12, p. 653, 1920, em T.D. Souza Santos, vide ref. (31).
- (14) VAN ARKEL, A.E. - "Reine Metalle", pp. 191-207, J. Springer, Berlin, 1939, em T.D. Souza Santos, vide ref. (31).
- (15) VON ZEPPELIN, H. - Metal und Erz, v. 40, p. 252, Berlin, 1943, em W.J. Kroll, "Rare Metal Metallurgy", Metal Industry, p. 283, out., Londres, 1948.
- (16) ALNUTT, D.B. e SCHEER, C.L. - "Zirconium Metal, Its Manufacture, Fabrication and Properties". - Electrochemical Society, Preprint nº 30, v. 88, New York, 1945, em T.D. Souza Santos, vide ref. (31).
- (17) KROLL, W.J. - "Workable Titanium and Zirconium" - Zeitschrift für anorganische Chemie, v. 234, p. 42, 1937, em S.M. Shelton e E. Don Dilling, vide ref. (38).
- (18) KROLL, W.J. - "Production of Ductile Titanium". - Transactions, Electrochemical Society, v. 78, p. 35, 1940, em S.M. Shelton e E. Don Dilling, vide ref. (38).

- (19) KROLL, W.J., SCHLECHTEN, A.W. e YERKES, L.A. - "Ductile Zirconium from Zircon Sand". - Electrochemical Society, Preprint nº 29, v. 89, New York, 1946, em T.D. Souza Santos, vide ref. (31).
- (20) KROLL, W.J., ANDERSON, C.T., HOLMES, H.P., YERKES, L.A. e GILBERT, H.L. - "Large Scale Laboratory Production of Ductile Zirconium". - Journal of the Electrochemical Society, v. 94, p. 1, New York, 1948.
- (21) LILLIENDAHL, W.C. e RENTSCHLER, H.C. - "Recent Developments on the Preparation of Zirconium" - Electrochemical Society, Preprint nº 16, v. 91, New York, 1947, em K.A. Walsh, vide ref. (27).
- (22) WEDEKIND, E. e LEWIS, S.J. - "Studies about the Element Zirconium, II". - Liebigs Annalen der Chemie, v. 87, p. 209, 1914, em H.S. Kalish, vide ref. (26).
- (23) RUFF, O. e BRINTZIGER, H. - "Reduction of Thorium, Zirconium and Titanium Dioxides". - Zeitschrift für anorganische Chemie, v. 129, pp. 267-275, 1923, em H.S. Kalish, vide ref. (26).
- (24) KIERNAN, W.P. - "Zirconium and Preparation Thereof". U.S. Patent 1.760.413, 1930, em H.S. Kalish, vide ref. (26).
- (25) KROLL, W.J. - "The Formation of Titanium and Zirconium". - Zeitschrift für anorganische Chemie, v. 234, p. 42, 1937, em H.S. Kalish, vide ref. (26).
- (26) KALISH, H.S. - "The Preparation of Zirconium Powder". - Zirconium and Zirconium Alloys (Symposium), American Society for Metals, Cleveland, Ohio, p. 6, 1953.
- (27) WALSH, K.A. - "Preparation of Zirconium Metal". - AECD-3640, jul. , pp. 5-57, 1950.
- (28) KUBASCHEWSKI, O. e DENSCHE, W.A. - "The Dissociation Pressures in the Zirconium-Oxygen System at 1000°C". - J. Inst. Met., v. 84, pp. 440-444, 1955-56.

- (29) Dominion Magnesium Ltd. - "Thermal Reduction of Titania and Zirconia". Brit. Pat. nº 675.933, 1952, em G.L. Miller - Metallurgy of the Rarer Metals - 2 - Zirconium, p. 124, Butterworths Scientific Publications, Londres, 1957.
- (30) STEINBERG, M.A., SIBERT, M.E. e WAINER, E. - "The Extractive Metallurgy of Zirconium by the Electrolysis of Fused Salts". - Zirconium and Zirconium Alloys (Symposium), American Society for Metals, Cleveland, Ohio, pp. 37-72, 1953.
- (31) SOUZA SANTOS, T.D. - "Um Apanhado sobre o Estado Atual da Metalurgia do Zircônio". - Boletim da Associação Brasileira de Metais, v. 5, nº 15, pp. 123-142, 1949.
- (32) BALKE, C.W. - "Reducing Columbium Oxide and Processing Columbium". The Iron Age, Abr. 13, 1944, em T.D. Souza Santos, vide ref. (31).
- (33) KROLL, W.J. e SCHLECHTEN, A.W. - "Carbon and Metal Oxides in a Vacuum". - Journal of the Electrochemical Society, p. 256, v. 93, nº 6, New York, 1948, em T.D. Souza Santos, vide ref. (31).
- (34) GIBB JR, T.R.P. - "Compounds of Hydrogen with Metals and Metalloids". - Journal of the Electrochemical Society, p. 198, v. 93, nº 5, New York, 1948, em T.D. Souza Santos, vide ref. (31).
- (35) GULDNER, W.G. e WOOTEN, L.A. - "Reactions of Zirconium" - Journal of the Electrochemical Society, v. 93, nº 6, p. 223, New York, 1948, em T.D. Souza Santos, vide ref. (31).
- (36) LILLIENDAHL, W.C., WROUGHTON, D.M. e GREGORY, E.D. - "Evaluation of Oxygen in Zirconium". - Journal of the Electrochemical Society, v. 93, nº 6, p. 235, New York, 1948.
- (37) OGAREV, A.N., SHENTIAKOV, V.V., ARSENOV, N.G., SHTRAPENINA, R.B. e STEPINA, L.A. - "Preparation of Ductile Zirconium by Fused Salt Electrolysis". - Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1958, P/2047, v. 4, pp. 280-285, United Nations, Geneva, 1958.

- (38) SHELTON, S.M. e DON DILLING, E. - "The Manufacture of Zirconium Sponge". - Zirconium and Zirconium Alloys (Symposium), American Society for Metals, Cleveland, Ohio, pp. 82-120, 1953.
- (39) BURRIS JR., L. e 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.
- (40) KNIGHTON, J.B., BURRIS JR., L. e FEDER, H.M. - "Purification of Reactor Fuels Using Liquid Zinc". - Argonne National Laboratory, ANL-6223, 1961.
- (41) BURRIS JR., L. e 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.
- (42) BURRIS JR., L. e 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.
- (43) JOHNSON, I. - "Partition of Metals Between Liquid Metal Solutions and Fused Salts" in Applications of Fundamental Thermodynamics to Metallurgical Processes - Proceedings of the First Conference on the Thermodynamic Properties of Materials, Edit. por G.R. Fitterer, New York, pp. 153-177, 1967.
- (44) Ref. (43), p. 158.
- (45) Ref. (43), p. 157.
- (46) GLASSNER, A. - "The Thermochemical Properties of the Oxides, Fluorides and Chlorides to 2500°K". - Argonne National Laboratory, Report ANL-5750.
- (47) Ref. (43), p. 159.

- (48) Ref. (43), p. 159.
- (49) DARKEN, L.S. - Jour. Amer. Chem. Soc. - v. 72, p. 2909, 1950, em I. Johnson, vide ref. (43).
- (50) ALCOCK, C.B. e RICHARDSON, F.D. - Acta Metallurgica . - v. 6, p. 385, 1958, em I. Johnson, vide ref. (43).
- (51) Ref. (43), p. 161.
- (52) JOHNSON, I. - "Compounds of Interest in Nuclear Reactor Rechnology". Met. Soc. A.I.M.E. I.M.D. Special Report 13, 171 et seq, 1964, em I. Johnson, vide ref. (43).
- (53) Ref. (43), p. 162.
- (54) Ref. (43), pp. 164-166.
- (55) EGAN, J.J., McCOY, W. e BRACKEN, J. - "Thermodynamics of Nuclear Materials". - International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, pp. 163-172, 1962, em I. Johnson, vide ref. (43).
- (56) TERPILOWSKY, J. - Bull. Acad. Polon. Sci., v. 10, p. 221, 1962, em I. Johnson, vide ref. (43).
- (57) EREMENKO, V.N. e LUKASHENKO, G.M. - Ukr. Khim. Zh., v. 28, p. 570, 1952, em I. Johnson, vide ref. (43).
- (58) JOHNSON, I. e FEDER, H.M. - "Thermodynamics of Nuclear Materials" - International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, pp. 319-329, 1962, em I. Johnson, vide ref. (43).
- (59) MARTIN, A.E. - Argonne National Laboratory . - Private Communica - tion, em I. Johnson, vide ref. (43).
- (60) RAND, M.H. e KUBASCHEWSKI, O. - "The Thermochemical Properties of Uranium Compounds" - p. 19, Interscience Publishers, New York, 1963, em I. Johnson, vide ref. (43).

- (61) KNIGHTON, J.B. e STEUNENBERG, R.K. - Trans. of the Amer. Nuclear Soc. , v. 5, p. 460, 1962, em I. Johnson, vide ref. (43).
- (62) HARIHARAN, A.V., KNIGHTON, J.B. e 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.
- (63) KNIGHTON, J.B. e 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.
- (64) Ref. (4), p. 45
- (65) Ref. (62), p. 8
- (66) Ref. (63), pp. 11-12
- (67) PIERCE, R.D. - Argonne National Laboratory, comunicação reservada, vide ref. (63).
- (68) Ref. (43), p. 171.
- (69) Ref. (43), p. 171.
- (70) Ref. (62), pp. 8-9.
- (71) KNIGHTON, J.B. e 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.
- (72) SOUZA SANTOS, T.D. - "Um Processo para a Dezincagem 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.
- (73) Ref. (63), p. 10.

- (74) Ref. (62), p. 9.
- (75) SMITHELS, C.J. - "Metals Reference Book". - v. 1, pp. 262-263, Plenum Press, 1967.
- (76) Ref. (3), pp. 46-47.
- (77) Ref. (9), p. 27.
- (78) Ref. (62), p. 5.
- (79) Ref. (63), p. 6.
- (80) Ref. (62), p. 6.
- (81) ENLEY, E.F. - "Principles of Magnesium Technology". - p. 953, Pergamon Press, Londres, 1966.
- (82) LUSTMAN AND KERZE - "Metallurgy of Zirconium". - p. 482, McGraw-Hill Book Company, New York, 1955.
- (83) Ref. (81), p. 953.
- (84) BROWN, A.E.P. - "Aproveitamento do Zircônio e do Urânio de Um Mineral Complexo de $ZrSiO_4$ e SrO_2 (caldasito), da Região de Poços de Caldas, Estado de Minas Gerais, Brasil". - Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, para obtenção do grau de "Mestre em Engenharia", IEA, São Paulo, 1972.
- (85) Ref. (72), p. 61.
- (86) Ref. (9), p. 25.
- (87) Ref. (63), p. 6.
- (88) Ref. (62), pp. 7-8.
- (89) Ref. (89), p. 67.

- (90) DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA, INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA-
Memorandos nº 26/5.71, 36/6.71, 29/6.71, 40/7.71, 48/9.71, 57/9.71,
58/9.71, 108/12.71, 128/12.71, 19/5.72, 31/5.72, 32/5.72, 33/5.72,
34/5.72, 44/7.72, 46/7.72, 47/7.72, 48/7.72, 56/7.72, 73/9.72,
76/9.72, 77/10.72, 78/10.72, 79/10.72, 80/10.72, 87/11.72, 88/11.72,
89/11.72, 90/11.72, 91/11.72, 92/11.72, 93/11.72, 94/11.72,
95/11.72, 96/11.72, 97/11.72, 100/12.72 e 101/12.72.
- (91) Ref. (26), pp. 27-28.
- (92) Ref. (38), pp. 109-110.
- (93) SOUZA SANTOS, T.D., CORRÊA DA SILVA, L.C. e MARTINI, J. - "Experienci
as de Destilaçãõ de Ligas Zinco-Prata de Baixo Teor em Chumbo em
Retortas de Ferro Fundido sob Vácuo". - ABM-Boletim da Associação
Brasileira de Metais, nº 28, v. 8, pp. 328-348, 1952.
- (94) Ref. (9), p. 26.
- (95) CAMPBELL, T.T., ROBIDART, G.B. e BLOCK, F.E. - "Preparation of Tho-
rium-Magnesium Alloys and Pure Thorium By Magnesium Reduction of
Thorium Tetrachloride". - United States Department of the Interior,
Bureau of Mines, Report of Investigations. 7569, p. 15, Washington,
1971.
- (96) Ref. (43), p. 167.
- (97) Ref. (72), p. 136.

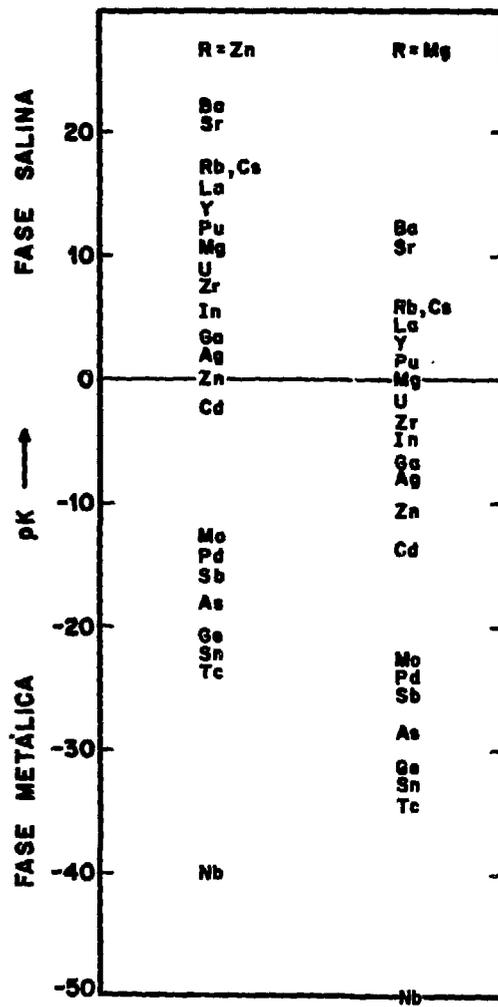


Fig. 1 - Potenciais de reação de diversos elementos para zinco e magnésio, como redutores metálicos, à temperatura de 1000°K (R.f. 45).

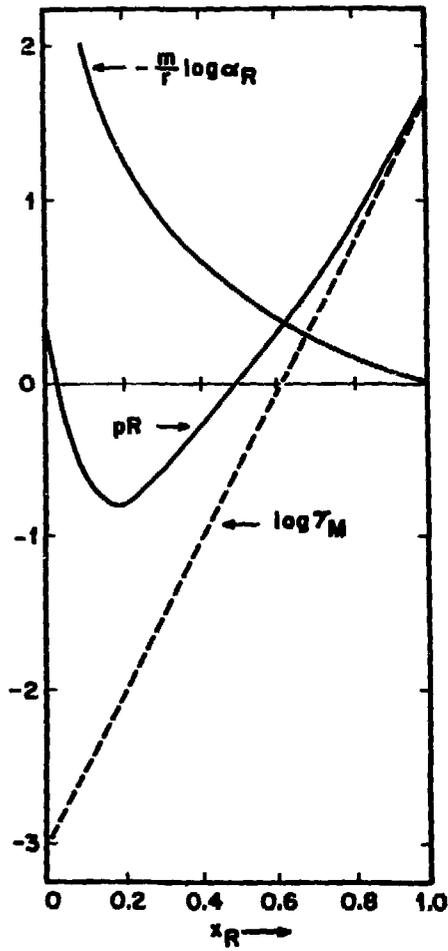


Fig. 2 - Potencial de redução em função da concentração do redutor em solução (Ref. 51).

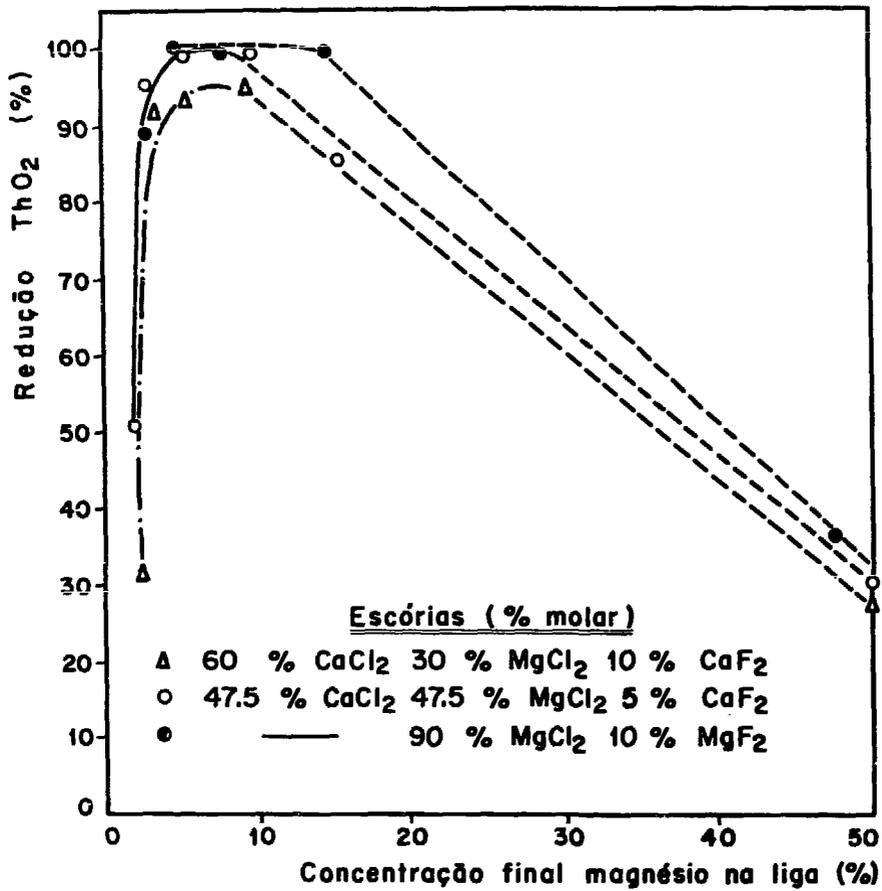


Fig. 3 - Efeito da concentração final de magnésio em zinco, no rendimento da redução de óxido de tório (Ref. 62).

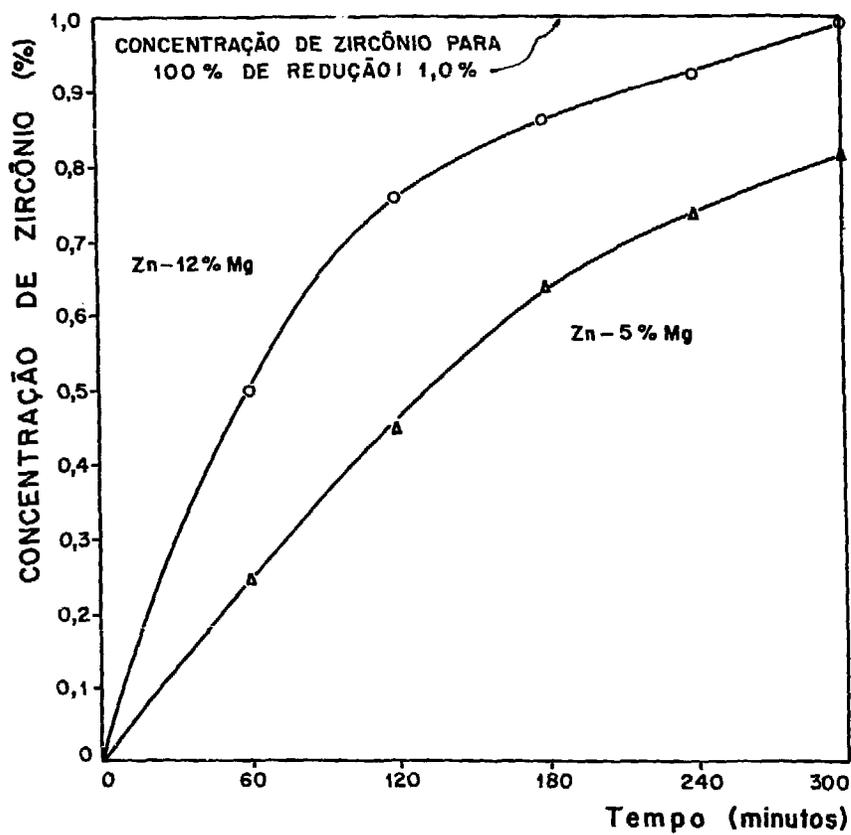


Fig. 4 - Influência do teor de magnésio em zinco e do tempo sobre o rendimento da redução de zircônio (Ref. 3).

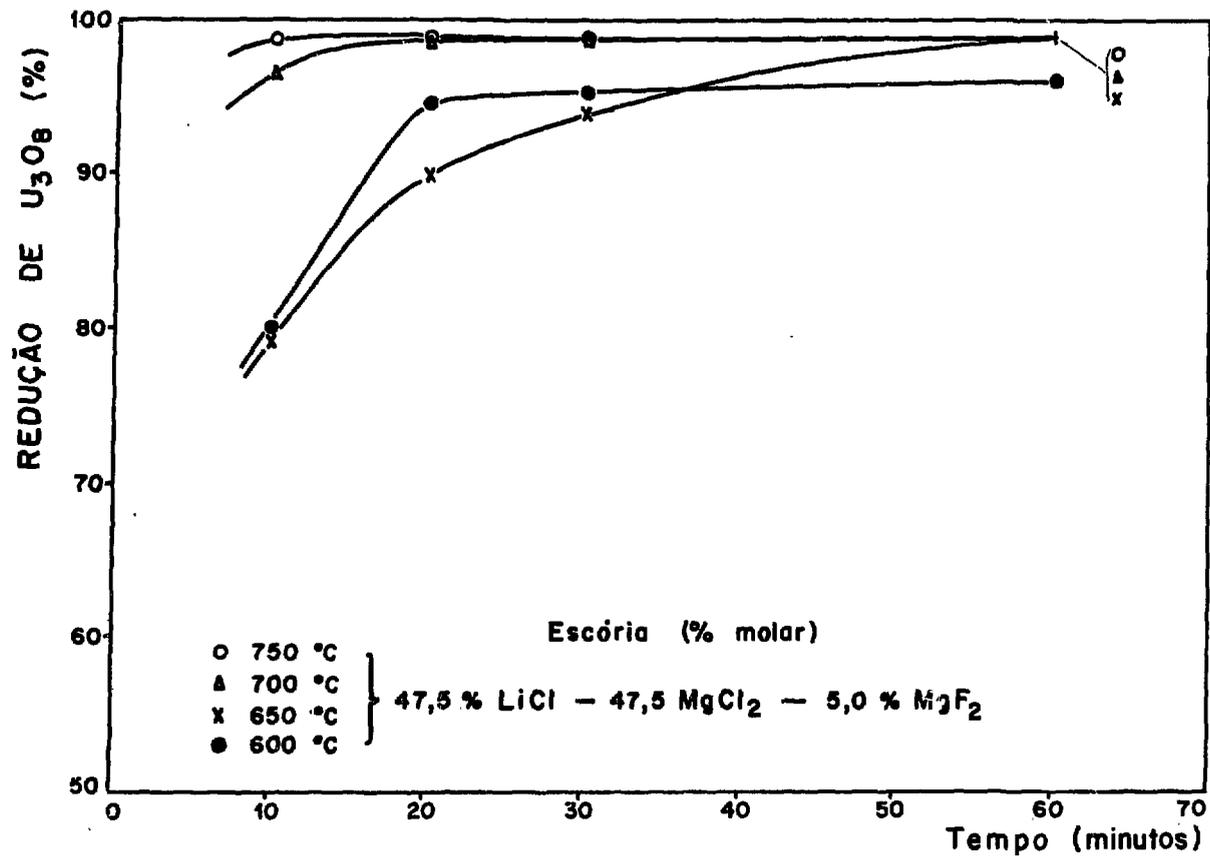


Fig. 5 - Efeito da temperatura e do tempo na velocidade da redução de U_3O_8 (adaptado da Ref. 71).

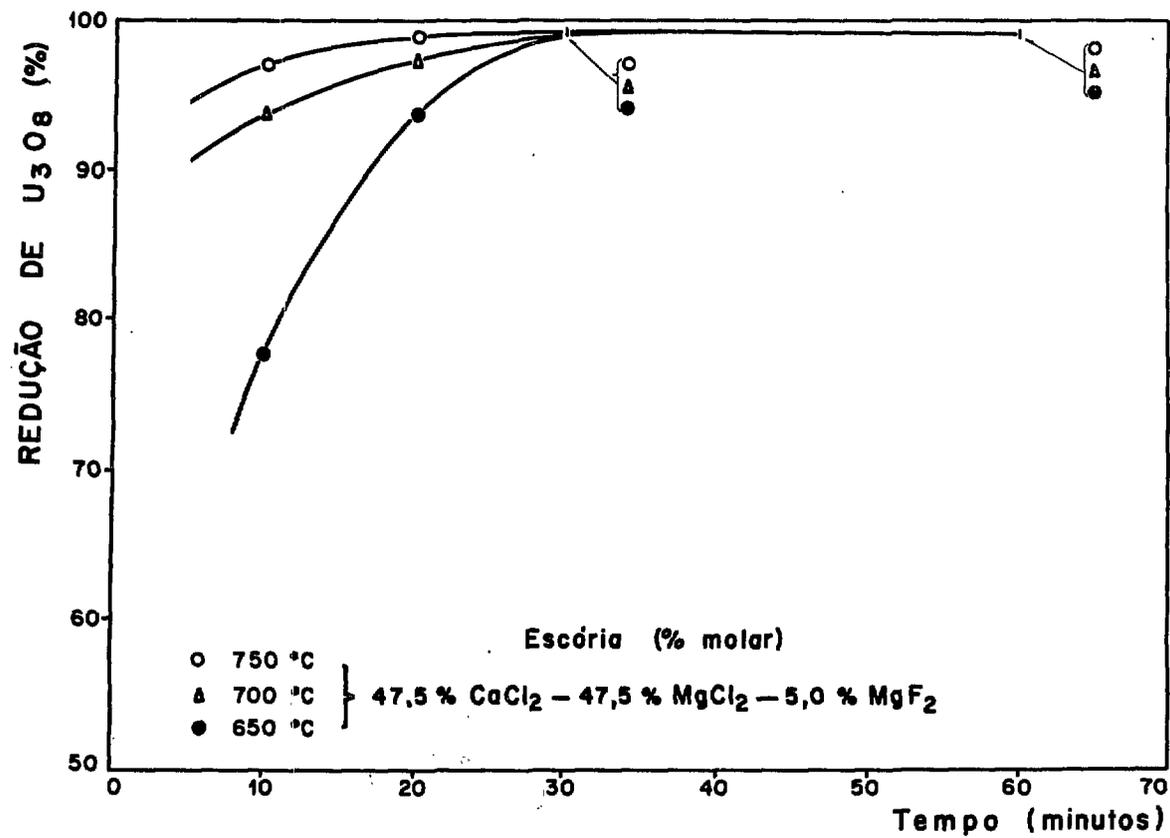


Fig. 6 - Efeito da temperatura e do tempo na velocidade de redução de U_3O_8 (adaptado da Ref. 71).

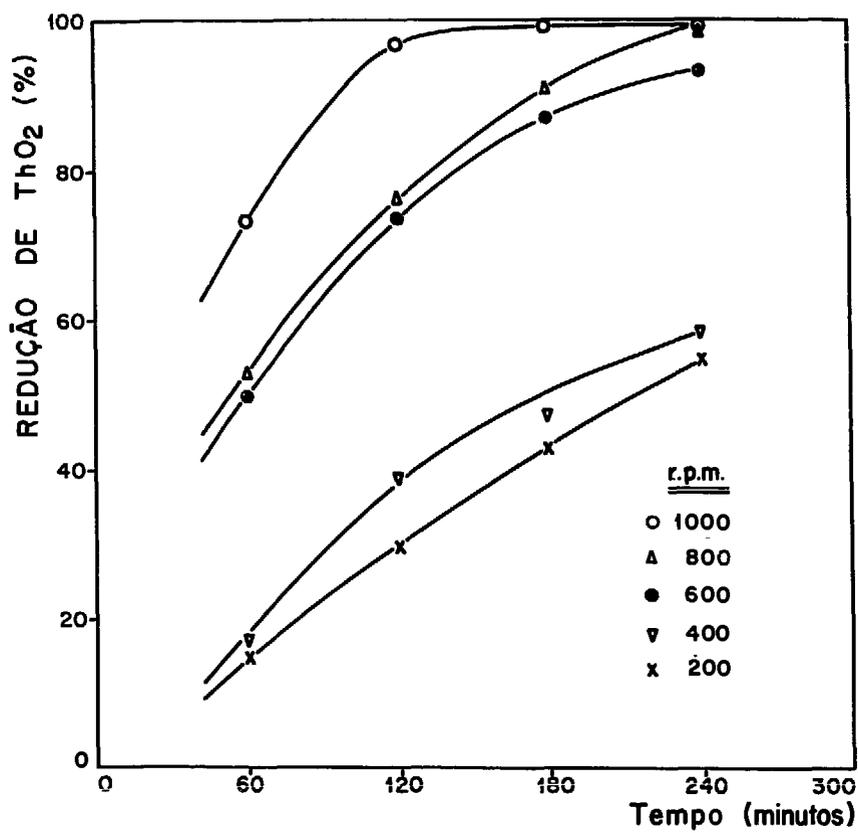


Fig. 7 - Efeito da agitação e do tempo na velocidade de redução de óxido de tório (Ref. 74).

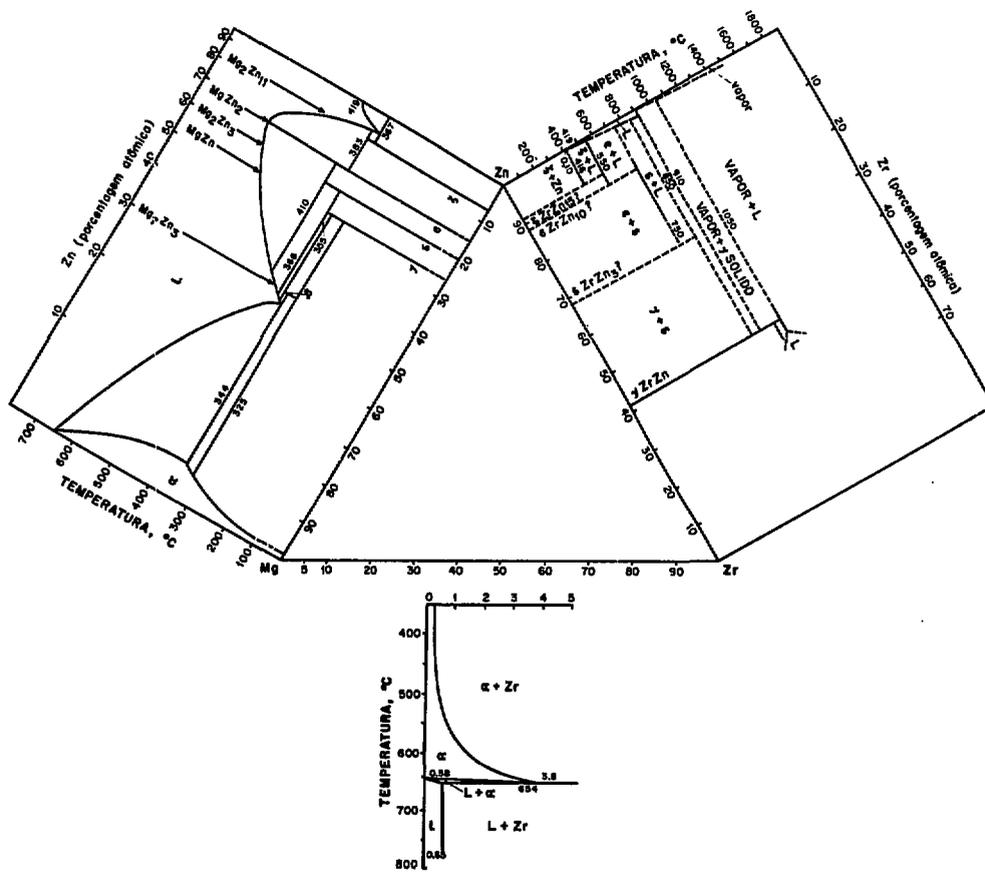


Fig. 8 - Montagem dos diagramas binários de zinco-magnésio (Ref. 81) e zinco-zircônio (Ref. 82), bem como do trecho de interesse do diagrama binário de magnésio-zircônio (Ref. 83).

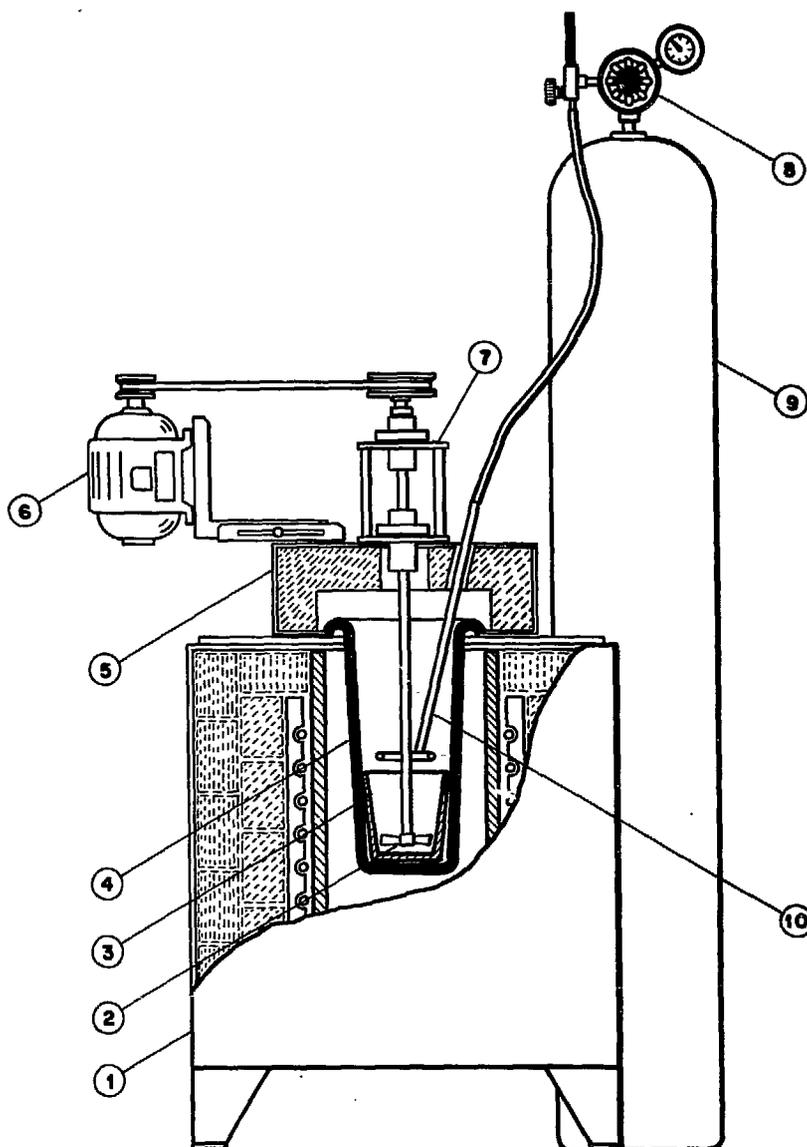


Fig. 9 - Esquema de montagem do conjunto para redução de óxido de zircônio por magnésio, mostrando: (1) forno elétrico de resistência; (2) hélice do agitador mecânico; (3) cadinho de carbono de silício; (4) cadinho de ferro fundido; (5) superestrutura para vedação do recipiente de redução e sustentação do sistema de agitação; (6) motor do sistema de agitação; (7) estrutura de sustentação e de regulação de altura da hélice do agitador; (8) medidores de vazão e de pressão, do gás inerte injetado; (9) cilindro de argônio; (10) tubo de insuflação de argônio.

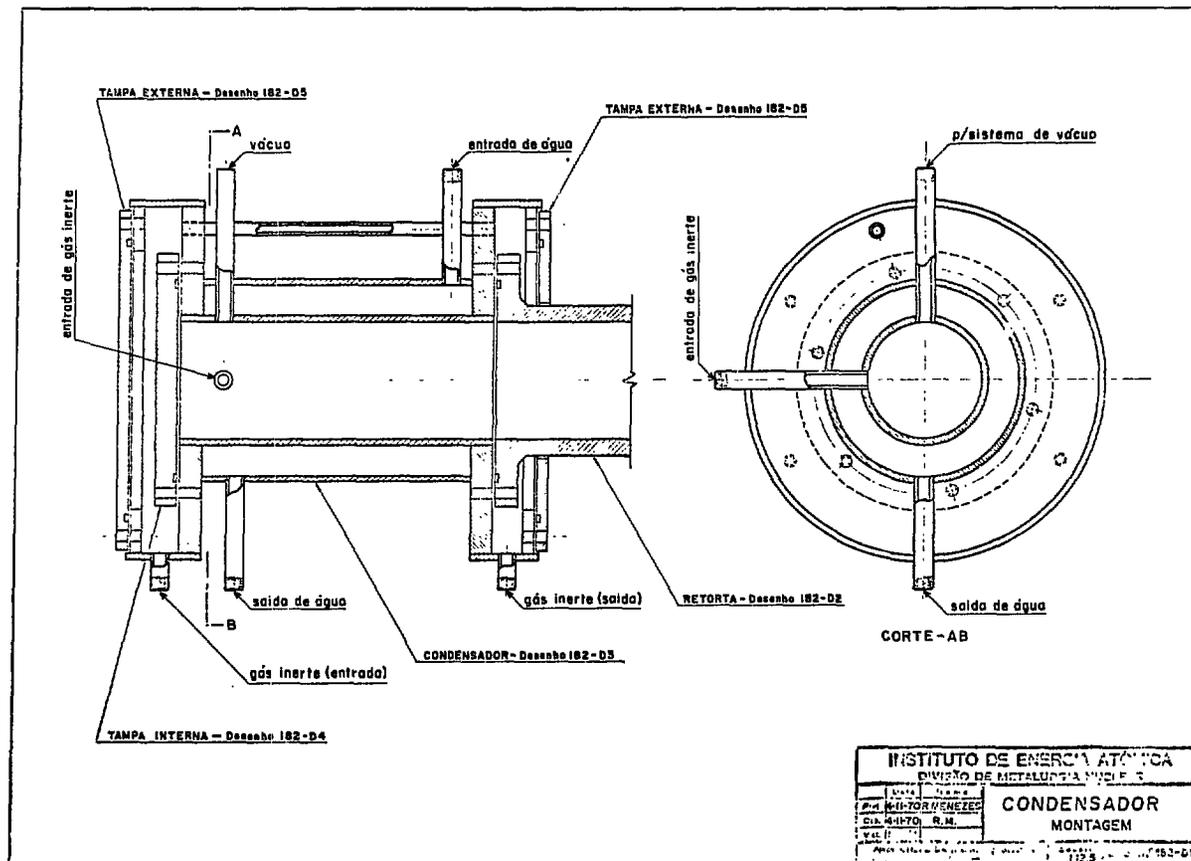


Fig. 10 - Desenho de montagem do condensador do sistema de destilação.

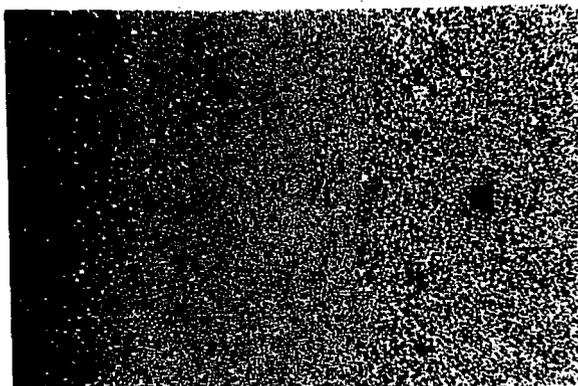


Fig. 11 - Micrografia da seção transversal do lingote de liga 86,5% Zn-8% Mg-5% Zr, mostrando um aumento de proporção de cristais da fase intermetálica Zn-Zr, da superfície para o centro (da esquerda para a direita). Ataque por reativo de Palmerton. Aumento: 20 X.



Fig. 12 - Micrografia da região central do lingote de liga 86,5% Zn-8% Mg-5% Zr. Os cristais de forma dendrítica (de cor branca) constituem um composto intermetálico Zn-Zr; os de cor escura correspondem ao intermetálico Zn-Mg. Observam-se, também, regiões eutéticas, intercristalinas. Ataque por reativo de Palmerton. Aumento; 100 X. Ampliação: 2 X.

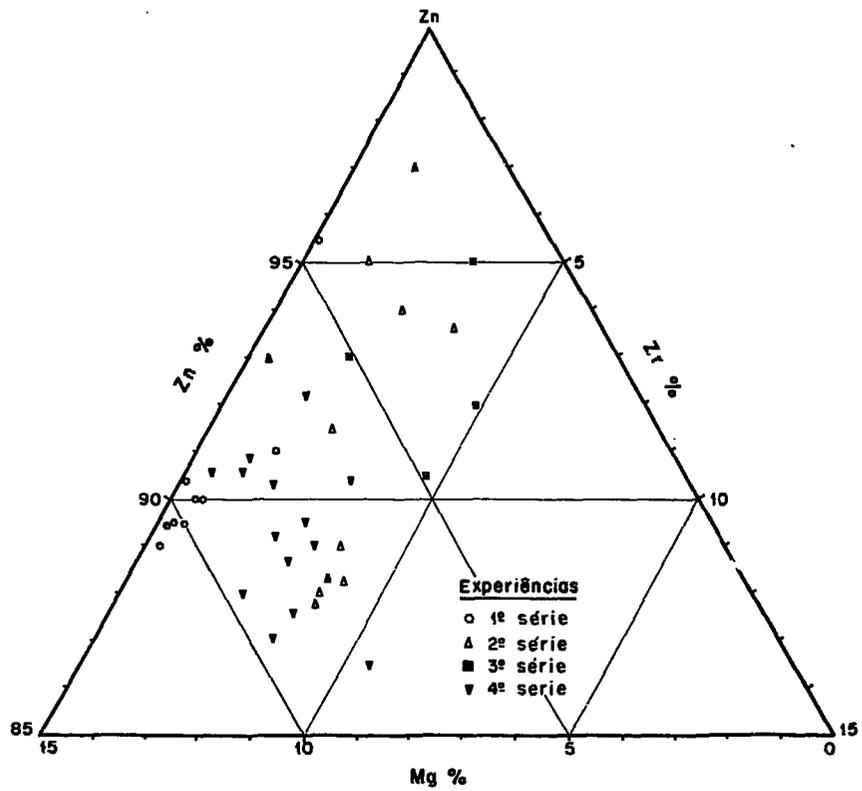


Fig. 13 - Representação gráfica das composições das ligas de zinco-magnésio-zircônio, resultantes das experiências.

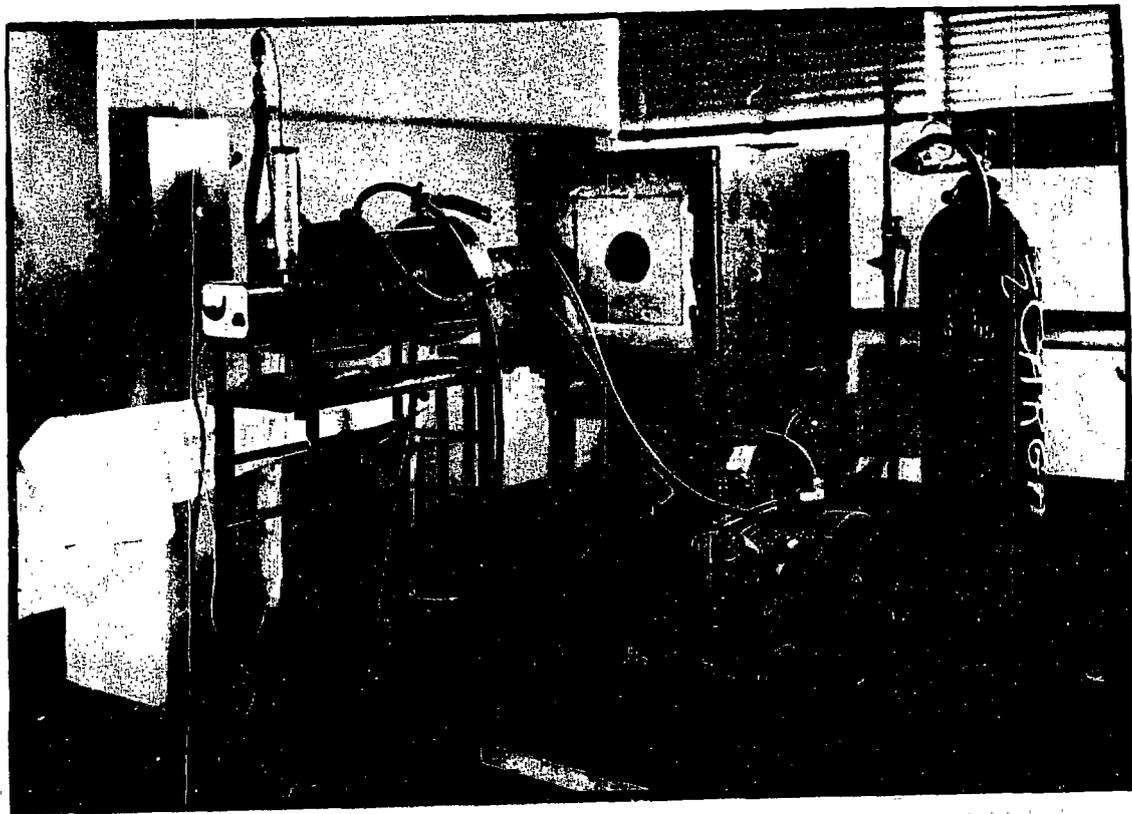


Fig. 14 - Vista do arranjo utilizado para as destilações das ligas de zinco-magnésio-zircônio, com a adaptação feita para retirada do material residual sob óleo.

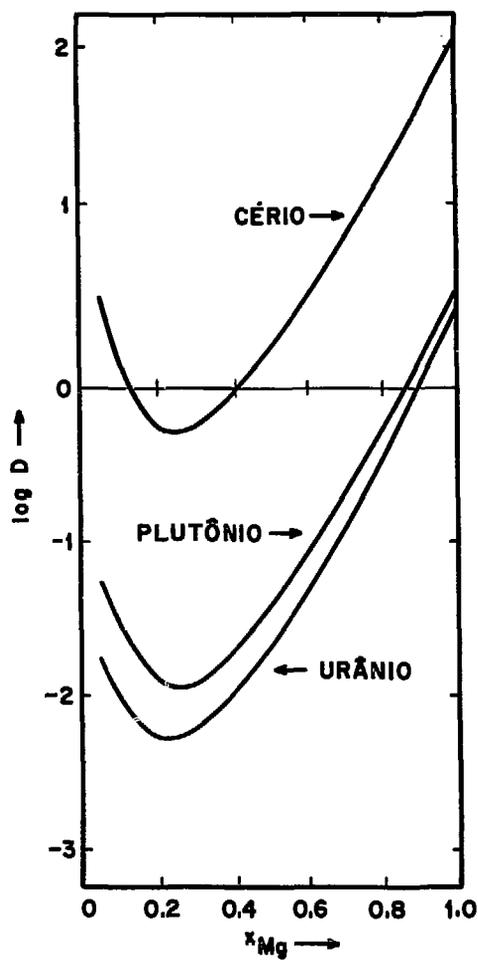


Fig. 15 - Distribuição de cério, plutônio e urânio entre cloreto de magnésio líquido e soluções com diferentes concentrações de magnésio em zinco, a 800°C (Ref. 96).

