



# ESTADO ATUAL DA TECNOLOGIA DA PRODUÇÃO DE TÓRIO METÁLICO

*HELITON M. HAYDT*

**Publicação IEA — N.º 63**  
Setembro — 1963

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

ESTADO ATUAL DA TECNOLOGIA DA PRODUÇÃO DE TÓRIO METÁLICO

por

Heliton M. Haydt

DIVISÃO DE METALURGIA NUCLEAR

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA

São Paulo - Brasil

Publicação IEA Nº 63

Setembro 1963

---

Separata de A.B.M. - Boletim da Associação Brasileira de  
Metais - Nº 77, Vol. 19

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METAIS

ESTADO ATUAL DA TECNOLOGIA DA  
PRODUÇÃO DE TÓRIO METÁLICO

*por*

HELITON M. HAYDT



Separata do A B M

BOLETIM DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METAIS

N.º 77 — Vol. 19

1963

SÃO PAULO — BRASIL

# ESTADO ATUAL DA TECNOLOGIA DA PRODUÇÃO DE TÓRIO METÁLICO <sup>(1)</sup>

HELITON M. HAYDT <sup>(2)</sup>

## RESUMO

*Em virtude da importância das reservas de minérios de tório no Brasil, vem a Comissão Nacional de Energia Nuclear dando grande importância aos estudos que permitam, no futuro, a produção de energia em reatores de tório-plutônio. Nesta contribuição o Autor apresenta uma síntese do estado atual da tecnologia de produção de tório metálico, utilizando-se óxido de tório como matéria prima. Descreve as principais etapas do processo, a começar pela de fluoretação por HF sêco gaseoso, a redução por cálcio metálico do tetrafluoreto de tório em presença do cloreto de zinco e as operações subseqüentes de pré-fusão e fusão final com a lingotagem do metal, realizadas estas em forno elétrico de eletrodo consumível.*

## 1. INTRODUÇÃO

Em virtude do interesse que representa para o Brasil a utilização de tório em reatores para o ciclo de produção de U-233, é conveniente se dar um balanço do estado atual da tecnologia da produção de tório metálico. Esta contribuição é uma adaptação de um trabalho desenvolvido pelo autor <sup>2</sup> no "International Institute of Nuclear Science and Engineering" do "Argonne National Laboratory", Argonne, Illinois, Estado Unidos da América do Norte, durante o estágio realizado entre fevereiro de 1960 e abril de 1961. Para a elaboração desse trabalho foi consultada extensa literatura especializada, relacionada no fim <sup>2 a 6</sup>.

O plano da divisão de Metalurgia Nuclear do Instituto de Energia Atômica prevê, entre outros projetos, o estudo em escala piloto para a produção de tetrafluoreto de tório e a redução a tório metálico.

- (1) Contribuição Técnica n.º 495. Apresentada ao XVII Congresso Anual da Associação Brasileira de Metais; Rio de Janeiro (GB), julho de 1962.
- (2) Membro da ABM; Engenheiro Metalurgista do CETN (Ministério da Marinha); Membro da Divisão de Metalurgia Nuclear; Instituto de Energia Atômica; São Paulo. SP.

## 2. PRODUÇÃO DO TETRAFLUORETO DE TÓRIO

A produção de sais de tório de pureza nuclear em escala piloto vem constituindo, há já alguns anos, um dos principais objetivos do grupo especializado da Orquima, Indústrias Químicas Reunidas de São Paulo. Desses trabalhos, resultaram diversas publicações<sup>7 a 11</sup>, nas quais são descritas diversas etapas do processo de tratamento da monazita do litoral do Espírito Santo, e que, após a separação das terras raras e do urânio contido, permitem separar o tório na forma de óxido de tório.

O óxido de tório, com os característicos correspondentes ao produzido pela Orquima, é que constituirá a matéria prima a partir da qual a Divisão de Metalurgia Nuclear produzirá o tetrafluoreto para ulterior redução e processamento metalúrgico subsequente, até a produção dos elementos combustíveis que empreguem tório metálico ou suas ligas.

Para a primeira fase de produção de tetrafluoreto de tório, o óxido de tório é submetido à reação com ácido fluorídrico gasoso sêco em contra-corrente num forno dotado de quatro tubos horizontais dispostos um sobre os outros. Esse forno consiste de quatro unidades independentes de aquecimento, controladas individualmente. O material é passado através dos tubos por transportadores helicoidais manobrados por motores de velocidade variada. O tubo superior n.º 1, onde é feita calcinação do óxido entre 650°C e 675°C, deverá ser de aço inoxidável 309 com Nb e o transportador de Inconel ou Illium R. Os outros três tubos para fluoretação são idênticos e de inconel, com os transportadores de Inconel ou Hastelloy C. Os tubos de fluoretação n.ºs 2, 3 e 4 devem ser aquecidos respectivamente às temperaturas de 260°C, 370°C e 560°C, sendo que neste último a temperatura deverá ser mantida acima de 550°C, para volatilização dos fluoretos de boro e silício, caso existam, bem como sinterização do produto, aumentando assim sua densidade e diminuindo sua higroscopicidade, assegurando assim reação completa.

A vazão de ácido fluorídrico gasoso a ser usado deverá permitir manter a concentração de 70% do HF na corrente de gás de saída, entre os dois primeiros tubos. Os gases passam por um filtro de tubo de carbono e daí para a recuperação ou neutralização.

A corrosão do material pode ser diminuída com controle cuidadoso de temperatura, a fim de evitar a condensação do ácido fluorídrico nos pontos de baixa temperatura dos tubos ou o vazamento através dos alimentadores (funis de alimentação de entrada no primeiro tubo e saída do último tubo) e também pela manutenção de especificações rígidas do conteúdo de sulfato residual no material de alimentação.

O tetrafluoreto de tório sólido é descarregado continuamente por meio de um extrator rotativo, depois de passar por um resfriador dotado de camisa d'água.

### 3. REDUÇÃO DO TETRAFLUORETO A TÓRIO METÁLICO

O tetrafluoreto de tório é misturado com cloreto de zinco em quantidade correspondente a 10% do seu peso e, em seguida, com cálcio metálico, com 25% de excesso sobre a quantidade estequiométrica, a fim de se assegurar a maior recuperação possível. O calor da reação entre o cloreto de zinco e cálcio escorva a reação e melhora o balanço térmico.

Parte do zinco se dissolve no tório, dando liga de ponto de fusão mais baixo; o cloreto de cálcio produzido serve como fundente para o fluoreto de cálcio.

A carga é carregada num recipiente revestido com dolomita. Cheio, o recipiente da bomba, coloca-se um disco de grafita e sobre ele uma camada de dolomita; em seguida, a bomba é fechada por meio de tampa de aço aparafusada no flange. O conjunto fechado é colocado num forno de resistência elétrica, que é aquecido previamente a 660°C. O conjunto deve ser perfeitamente estanque, para evitar que o tório reaja com componentes da atmosfera a altas temperaturas.

A reação de redução é fortemente exotérmica e dá-se em cerca de 40 minutos, produzindo uma liga de tório e zinco que se deposita no fundo do recipiente. Terminada a reação, o conjunto é resfriado à temperatura ambiente, primeiro com ar e depois com água. O fundido depois de removido da cuba de redução precisa ser limpo de escória e da dolomita aderente, num local bem ventilado e contém de 4% a 7% de zinco.

O cálcio, o cloreto de zinco e a dolomita a serem usados devem seguir especificações bastantes estritas. O tetrafluoreto de tório contém muitas vezes impurezas metálicas introduzidas pela corrosão de materiais do aparelhamento de fluoretação, as quais persistem nas fases metalúrgicas subseqüentes aparecendo no produto final como impurezas intergranulares.

### 4. FUSÃO PARA ELIMINAÇÃO DO ZINCO

O material produzido na fase anterior é aquecido sob vácuo a 1200°C num forno de indução de alta frequência com cadinho de óxido de zircônio para destilação de zinco, o que é feito num condensador resfriado a água e colocado acima do cadinho.

O tório metálico dezincado que permanece, fica com aparência esponjosa. Durante a dezincagem sob vácuo, o metal se torna plástico e um tanto deformado, não fluindo livremente para chegar a tomar a forma do vaso. Se a fusão fôr muito rápida, a violenta evaporação do zinco pode causar a projeção do material para fora do cadinho.

Deve-se tomar cuidado na operação de dezincagem porque o condensador resfriado por água pode falhar como coletor de zinco, deixando vapores de zinco no campo de alta voltagem da bobina de indução, provocando tempo perdido em demasia e manutenção excessiva.

## 5. FUSÃO E LINGOTAGEM EM FORNO DE ARCO DE ELETRODO CONSUMÍVEL

O forno típico consta essencialmente de uma cuba de cobre revestida por uma camisa d'água e uma super estrutura abrangendo o eletrodo consumível, que é suspenso por uma haste de cobre resfriada a água. O conjunto inteiro é fechado sob vácuo por anéis de vedação.

Uma conexão múltipla a vácuo inclui válvulas de admissão para hélio e argônio. Os cabos condutores de corrente elétrica são ligados a um flange na cuba e à barra suporte do eletrodo. A haste e a bucha do eletrodo são isoladas do revestimento e da super estrutura do forno por uma junta de micarta, com as partes superior e inferior vedadas por anéis em O.

Como o forno opera em pressões menores do que a atmosférica, não são necessários parafusos e uma pressão reduzida dentro do forno segura as diferentes partes no lugar durante a operação. Na montagem, enquanto o forno não está em operação, os componentes são mantidos nos lugares por pontos de solda. Este arranjo elimina diafragma e outras formas de segurança. Se ocorrer rápido aumento na pressão interna, o forno simplesmente abre antes que haja pressão suficiente para causar explosão.

O forno consiste de 3 partes:

- a) a superior, através da qual a haste-suporte de eletrodo se desloca;
- b) a do meio, que suporta os reservatórios superior e inferior;
- c) a inferior, consistindo de uma cuba de cobre revestida por uma camisa d'água para restrição onde o lingote se solidifica. Somente esta secção é resfriada à água.

A parte inferior é presa à secção média, porém esta não está presa à superior, podendo separar-se uma da outra se ocorrer uma explosão no forno. Isto reduz a possibilidade de queimar os gases explosivos que se possam formar, caso haja falta d'água. A tampa para a coluna de regulação hidráulica pode também abrir-se se a pressão aumentar no forno.

As lingotagens primária e secundária são executadas em fornos idênticos.

É necessário se tomar cuidado na fusão e lingotagem sob ação do arco voltaico, porque o tório reage com água a alta temperatura para desprender hidrogênio. Para uma operação protegida, o equipamento deve estar separado da sala de controle por uma parede protetora de aço. O operador observa o forno através de uma janela de vidro resistente a alta temperatura. A voltagem entre o eletrodo e a cuba de cobre resfriada a água é regulada por controle remoto, por meio de movimento vertical do eletrodo. Para o caso de emergência, deve existir uma chave de interrupção da força principal do painel de operação.

O eletrodo é preparado serrando o tório esponjoso da fase anterior por meio de uma serra mecânica para metais. As peças serradas são soldadas de topo num cilindro horizontal, formando o eletrodo que se transformará no lingote primário. Esse cilindro é ligado a outros dois menores, sendo que na extremidade de um deles há uma porta através da qual o eletrodo é carregado no cilindro maior. Uma bomba a vácuo está ligada ao outro cilindro menor. A solda é feita através de duas aberturas para as mãos por meio de um porta-eletrodos operado manualmente, que segura uma vareta de tungstênio revestido de tório, com 3,2 cm de diâmetro.

A solda é feita em atmosfera de argônio para evitar impurezas de oxigênio, nitrogênio e hidrogênio do ar atmosférico. O arco é iniciado por meio de uma unidade elétrica de alta frequência, a fim de evitar contacto direto entre o eletrodo de tungstênio e a peça. A corrente deve ser de 180A a 200A e de 20V a 25V. Um pedaço de lingote rosqueado e soldado de topo a uma das extremidades do eletrodo liga este ao terminal de força do forno.

Para evitar qualquer reação do metal com os componentes da atmosfera, os pedaços soldados devem ser resfriados antes da remoção do cilindro. Os eletrodos primários assim preparados pesam cerca de 13,5 kg cada e devem ser guardados num lugar seco, de preferência sob gás inerte.

Para a lingotagem primária, aparas de tório são colocadas, antes, numa cuba de cobre de 12,7 cm de diâmetro antes de estar o forno sob vácuo. O arco é aberto nesta pequena camada de aparas, em vez de ser no fundo da cuba de cobre, evitan-

do a queima dêste por eletricidade. Antes da lingotagem, o vácuo no forno deve estar numa pressão menor do que 500 microns de mercúrio, devendo ser mantido num vazamento menor do que 10 microns por minuto. O forno é, então, envolto com argônio a 630 mm de pressão absoluta. O arco voltaico é formado e a lingotagem é iniciada com 2000A e 25V a 30V. Depois de 20 a 30 segundos, a amperagem é levantada a 3000 e mantida neste nível durante o resto da fusão. O eletrodo médio pesando 13,5 kg é fundido em 2 a 3 minutos.

Depois de completada a operação, a câmara do forno é evacuada, recolocada à pressão atmosférica com argônio e em seguida aberta à atmosfera. Outro eletrodo de tório é, então, colocado na câmara e o lingote primário é removido da cuba.

A maioria das impurezas voláteis é eliminada durante o processo. Estas impurezas consistem, na maior parte, de compostos de zinco e cálcio, que condensam na parte superior e nos lados do lingote. A parte inferior dêste consiste de aparas fundidas. Portanto, as extremidades devem ser cortadas e usinadas as superfícies do lingote. Esta usinagem deve ser feita com cuidado já que o material do lingote primário é altamente pirofórico.

Três pequenos lingotes primários usinados e um nipo são soldados a tpo num cilindro de aço para formar um eletrodo secundário. Este cilindro de aço, resfriado à água e de aproximadamente 2,4 m de comprimento, e 0,75 m de diâmetro, deve ficar sob vácuo. Ligam-se em seguida uma bomba à vácuo de 28,3 dm<sup>3</sup>/minuto e um retificador de 400A e 20V a 30V, de corrente contínua ao cilindro de solda.

Três porta-eletrodos, resfriados a água, são interpostos ao longo do comprimento, para permitir a solda em pontos diferentes. São usados eletrodos de tungstênio de 12,7 mm de diâmetro. A peça trabalhada tem dois apoios que a fazem girar durante a solda. Um sistema hidráulico movimentam os apoios horizontalmente permitindo soldar ao longo do comprimento da peça. Como na preparação do eletrodo primário, usa-se a alta frequência para abrir o arco e evitar contacto entre o eletrodo e a peça de trabalho. As operações são efetuadas remotamente por aparelhos mecânicos.

A lingotagem secundária é feita numa cuba de cobre resfriada a água, de cerca de 18 cm de diâmetro, num forno idêntico ao usado para a lingotagem primária. No princípio da fusão, uma corrente de 320A é usada. Uma vez formado o arco e existindo metal liquefeito, a potência é aumentada para 6500A, e este valor é mantido para o resto do tempo de lingotagem, mantendo-se habitualmente tensão entre 25V e 30V. A fusão leva aproximadamente 10 minutos.

Cada lingote é radiografado para verificação de defeitos e a localização de contração interna; no caso de defeitos ou de excessiva cavidade de contração, é necessária a sua refusão.

Os lingotes produzidos da maneira descrita acima, necessitam de ser usinados nas extremidades superior e inferior. A parte superior contém a maioria das impurezas e o vazio da solidificação, enquanto a parte inferior contém cavacos previamente soldados. As superfícies do lingote devem ser usinadas para remoção dos defeitos superficiais.

Finalmente, os lingotes estão prontos para usinagem posterior até as dimensões necessárias ou para as operações de transformação mecânica.

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Conforme recentes comunicados publicados na imprensa, a Comissão Nacional de Energia Nuclear está vivamente interessada, nos desenvolvimentos de reatores de potência no país, em basear êsses desenvolvimentos na utilização de tório, metal cujos minérios conta o Brasil com grandes reservas, talvez as maiores do mundo. É bem sabido que o tório natural não produz fissão em cadeia, sendo por isso necessário que os elementos combustíveis dêsses reatores contenham ou urânio enriquecido em U-235 ou em Pu. Por isso, o projeto de reator de potência da região centro-sul, presentemente em fase final de estudo pela Comissão Nacional de Energia Atômica, será reator de urânio natural nacional resfriado por gás carbônico e produzirá plutônio que será utilizado com tório nos reatores que estão em estudo para o Rio Grande do Sul e para o Nordeste.

Estas considerações decorrentes do programa nacional da Comissão mostram a importância da tecnologia da produção de tório e constituem uma justificativa adicional desta contribuição.

## BIBLIOGRAFIA

1. HAYDT, H. M. — *"Thorium Production from Monazite Ores"*. Trabalho apresentado ao International Institute of Nuclear Science and Engineering, Argonne National Laboratory, março 1961 (não publicado).
2. CUTHBERT, F. L. — *"Thorium Production Technology"*. Addison-Wesley, 1958.
3. WILHELM, H. A. — Technical Editor — *"The Metal Thorium"*. Proceedings of the Conference on Thorium, held October 11, 1956 at Cleveland, Ohio, ASM, 1958.
4. HAYWARD, D. R. and CORZINE, P. — *"Thorium-Uranium Fuel Elements for SRE"*, in Proceedings of the Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, P/785, vol. 16, 1958.
5. MILNE, G. R.; WARD, F. R. and STOLLER, S. M. — *"The Consolidated Edison Company of New York Nuclear Electric Generating Station"*,

- in Proceedings of the Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Genève, P/1885, vol. 8, 1958.
6. KELLER, J. P. — *Thorium and its Alloys*. Reactor Handbook, vol. 3, Mc Graw Hill Company, Inc. N. Y., 1955.
  7. KRUMHOLZ, P. and GOTTDENKER, F. — *The Extraction of Thorium and Uranium From Monazite*, in Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, P/126, vol. 8; 1955.
  8. KRUMHOLZ, P. — *Brazilian Practice of Monazite Treatment*. Sympo-siu on Rare Metals, Publishing by Atomic Energy Establishment, Trom-bay, Bombay, The Indian Institute of Metals, pág. 78, 1957.
  9. BRIL, K. Y. and KRUMHOLZ, P. — *Process for the Separation of Thorium and Uranium*. Patente canadense 880.046, 1959.
  10. GOTTDENKER, F. and KRUMHOLZ, P. — *A process for Separating Thorium, Cerium, and Rare Earths from Mixtures of their Oxides or Hidroxides*. Patente britânica, 855.481, 1958.
  11. KRUMHOLZ, P. and BRIL, K. Y. — *Produção de tório nuclearmente puro*. Trabalho apresentado em conferência ao III Simpósio Interame-ricano de Energia Nuclear, Petrópolis, julho de 1960.