

BR 8919980  
INIS-BR--1448

# **XIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia**

**Departamento de Engenharia de Minas  
da Escola Politécnica da USP**

**APEMI**

**Associação Paulista  
de Engenheiros de Minas**

**ABM**

**Associação Brasileira de Metais**

**São Paulo**

**26 a 29 de setembro de 1988**

53063

**DOAÇÃO DA ABM  
Associação Brasileira de Metais**

## CLORACAO DE CONCENTRADO DE ZIRCONITA

Necésio Gomes Costa<sup>1</sup>  
Eduardo de Albuquerque Brocchi<sup>2</sup>  
Francisco José Moura<sup>3</sup>

## Resumo

Ensaio de cloração foram realizados tendo em vista o estudo, por análise fatorial, dos efeitos da temperatura, percentagem de agente redutor e porosidade, sobre a percentagem de  $ZrO_2$  gasificado em 10 e 20 minutos de reação. Os resultados indicaram que, dentro dos níveis ensaiados, somente a temperatura e a percentagem de agente redutor são variáveis significativas.

## Abstract

Chlorination experiments with zirconite concentrate were carried out in order to study the effects of temperature, percentage of reducing agent and porosity on the gasification of  $ZrO_2$  for 10 and 20 minutes of reaction. Factorial analysis was applied and the results indicated that temperature and percentage of reducing agent were the two only variables effecting the  $ZrO_2$  gasification.

- 
- 1-Eng<sup>o</sup> Metalúrgico, Aluno do Programa de Mestrado do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC/RJ e Engenheiro do Depto de Enga.Nuclear do IBQN-RJ.  
3-Eng<sup>o</sup> Metalúrgico, M.Sc., Ph.D., Professor Assistente do Depto de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-RJ  
2-Eng<sup>o</sup> Metalúrgico, M.Sc., Professor Auxiliar do Depto de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-RJ.

## 1 - Introdução

Vários são os minerais portadores de zircônio, embora a sua principal fonte seja a zirconita. Este mineral é encontrado em quase todos os continentes, sabendo-se que as maiores reservas mundiais se encontram na Austrália, que juntamente com a África do Sul detém cerca de 53% destas reservas<sup>1</sup>.

A primeira tentativa de produção de zircônio metálico ocorreu nos Estados Unidos resultante do aperfeiçoamento do método desenvolvido por Van Arkel (Universidade de Leyden - Holanda) e Philips Lamp (Universidade de Eindhoven - Holanda), porém este método não foi de atração comercial como se pretendia. Em janeiro de 1944, o Bureau of Mines começou, no Northwest Electrodevelopment Laboratory-Albany, a investigar a possibilidade de um processo mais econômico, tendo como consultor o Dr. Kroll, que havia trabalhado desde 1930, em Luxemburgo, no desenvolvimento de processos para produção de titânio e zircônio, surgindo assim o conhecido processo Kroll<sup>2</sup>.

O crescente emprêgo do zircônio em desenvolvimentos tecnológicos recente deve-se as suas propriedades de impermeabilidade a passagem de neutrons e excelente resistência mecânica e a corrosão, possibilitando a aplicação deste metal na engenharia nuclear, metalúrgica e química em geral. Aproximadamente 95% de todo o zircônio consumido está na forma de óxido de zircônio ou outros compostos de zircônio. O restante é consumido como metal e ligas. A principal aplicação é em pigmentação de vidros e materiais cerâmicos. Outros importantes usos para o zircônio

está nos suportes protetores de elementos combustíveis de urânio enriquecido, nos tubos circulantes de refrigeração, e outras peças estruturais em usinas nucleares<sup>3</sup>.

Na metalurgia extrativa do zircônio sabe-se que o tratamento químico visando a obtenção de tetracloreto é um procedimento necessário e que diversas rotas viabilizam este tratamento. A figura 1 mostra um fluxograma ilustrativo da obtenção do tetracloreto de zircônio, onde pode ser observado as etapas de cloração<sup>1</sup>.

Neste particular, o objetivo deste trabalho é estudar o efeito da temperatura, percentagem de agente redutor e porosidade, sobre a percentagem de  $ZrO_2$  gaseificado, quando da cloração de um concentrado de zirconita.

## 2- Desenvolvimento Experimental

As análises químicas da zirconita e do coque verde de petróleo, utilizado como agente redutor, são apresentadas nas Tabelas 1 e 2, respectivamente.

	% peso
$ZrO_2$	65.50
$SiO_2$	30.60
$Ta_2O_5$	0.15
$Fe_2O_3$	1.10
$TiO_2$	0.13
$SnO_2$	0.84
$Nb_2O_5$	0.35

Tabela 1 - Análise Química da Zirconita

	% peso
Carvão	89.17
Matéria Volátil	10.73
Cinzas	0.14

Tabela 2 - Análise Química do Coque Verde de Petróleo (CVP)

Pelo método de picnometria, determinou-se as massas específicas da zirconita e do coque verde de petróleo, como sendo em torno de 2.12 g/cm<sup>3</sup> e 6.12 g/cm<sup>3</sup>, respectivamente.

A zirconita e o coque verde de petróleo foram moídos a uma granulometria entre 200 e 250 malhas. Com estes materiais foram confeccionados briquetes com 12%, 24% e 36% de agente redutor, para as porosidades de 22% e 30%.

Tais porosidades foram escolhidas tendo em vista permitir que os briquetes confeccionados adquirissem a necessária resistência ao manuseio.

A Tabela 3 apresenta os dados gerais das condições experimentais utilizadas.

temperaturas (°C)		1173	1273	1373
% de coque verde de petróleo		12	24	36
amostras	altura (mm)	12		
	diâmetro (mm)	10		
	porosidades (%)	22	30	
cloro	pressão parcial (atm)	1.0		
	vazão (l/min)	0.550		

Tabela 3 - Dados Gerais das Condições Experimentais

A cada ensaio o briquete era colocado em um cadinho de base furada, suspenso por um fio de platina. Este então era introduzido no reator que continha uma atmosfera inerte de nitrogênio. Na temperatura de ensaio o fluxo de nitrogênio era substituído por um fluxo de cloro. Após determinados tempos de reação o fluxo de cloro era interrompido e a amostra retirada do forno com o intuito de ser pesada e analisada quantitativamente. Uma figura ilustrativa da linha de cloração pode ser observada na referência 4.

As amostras parcialmente reagidas foram lavadas com água deionizada a fim de solubilizar os possíveis cloretos não voláteis. Posteriormente, as soluções eram filtradas com papel de filtro isento de cinzas, que era eliminado, juntamente com o excesso de carbono pela queima em um forno de mufla a 900°C. Finalmente, com os resíduos da queima eram confeccionadas as pastilhas vítreas necessárias para as análises quantitativas dos óxidos dos metais de interesse por fluorescência de Raios-X.

### 3- Resultados e Discussões

Tendo em vista analisar a influência da temperatura, da percentagem de agente redutor e da porosidade, assim como o efeito combinado destas variáveis, os resultados obtidos foram tratados por análise fatorial<sup>5</sup>.

Carbono Inicial (%)	temperatura (K)	ZrO <sub>2</sub> gasificado (%)			
		10 minutos		20 minutos	
		22% P	30% P	22% P	30% P
12	1173	14.69	16.36	18.32	18.13
	1273	22.66	22.10	31.47	28.85
	1373	27.54	28.29	38.75	36.48
24	1173	19.17	17.83	24.08	21.32
	1273	29.68	32.19	46.62	43.01
	1373	36.22	40.11	51.67	53.42
36	1173	20.86	20.20	29.81	24.36
	1273	33.61	32.19	54.82	43.01
	1373	43.29	45.85	57.56	54.46

P-porosidade

Tabela 4 - Resultados Experimentais para Cloração da Zirconita

Os valores experimentais de  $ZrO_2$  gaseificado em função das porosidades, das porcentagens de agente redutor, das temperaturas e dos tempos estão apresentados na Tabela 4.

Os resultados provenientes da Análise Fatorial, estão apresentados nas Tabelas 5 e 6.

Variável	Nível das Variáveis			Tratamento	Efeito	Valor F homog.
	máx.	méd.	min.			
				L	54.270	5.64
				A	18.220	4.14
				B	10.830	2.34
temperat.	1373	1273	1173	C	1.800	1.08
%CVP	36	24	12	AB	5.825	1.85
porosidades		22	30	AC	0.575	1.07
				BC	-0.130	1.03
				ABC	1.035	1.08

(95%.SIG)  $F_{crit.} = 8.74$

Tabela 5a - Análise Fatorial para % de  $ZrO_2$  gaseificado no tempo de 10 minutos

interação envolvente					
Valor T (stud)	signif.	coeficientes (multi linear)	calc.	valores observ.médio	Trat.
2.30	-	-99.63000	12.61	14.69	L
6.26	S	0.09108	30.83	27.54	A
3.72	S	0.4513	23.44	20.86	B
0.37	EB	-	12.61	16.38	C
2.00	EB	-	41.66	43.29	AB
0.20	EB	-	30.83	28.29	AC
0.04	EB	-	23.44	20.20	BC
0.36	EB	-	41.66	45.85	ABC

$t_{crit} = 2.77$

EB-Efeito Branco S-Significativo

Tabela 5b - Análise Fatorial para % de  $ZrO_2$  gaseificado no tempo de 10 minutos - Continuação

Variável	Nível das Variáveis			Tratamento	Efeito	Valor F homog.
	máx.	méd.	min.			
				L	69.4700	5.64
				A	24.1600	4.22
				B	13.6300	2.20
temperat	1373	1273	1173	C	-2.7520	1.17
%CVP	36	24	12	AB	4.7680	1.60
% porosidade	30		22	AC	0.0675	1.04
				BC	-1.5230	1.08
				ABC	1.1080	1.02

(95% SIG)  $F_{crit.} = 8.74$ Tabela 6a - Análise Fatorial para % de ZrO<sub>2</sub> gasificado no tempo de 20 minutos

interação envolvente					
Valor T (stud)	signif.	coeficientes (multi linear)		valores observ.médio	Trat.
			calc.		
2.30	-	-132.7000	15.84	18.32	L
7.35	S	0.1208	40.00	38.75	A
4.14	S	0.5678	29.47	29.81	B
0.84	EB	-	15.84	18.13	C
1.45	EB	-	53.63	57.56	AB
0.02	EB	-	40.00	36.48	AC
0.46	EB	-	29.47	24.36	BC
0.34	EB	-	53.63	54.46	ABC

 $t_{crit} = 2.77$ 

EB-Efeito Branco S-Significativo

Tabela 6b - Análise Fatorial para % de ZrO<sub>2</sub> gasificado no tempo de 20 minutos - Continuação

Observa-se nestas Tabelas que os tratamentos identificados como significativo foram os mesmos, para os tempos ensaiados.

Nota-se ainda que estes tratamentos são aqueles associados com o efeito do agente redutor e da temperatura. Neste caso, a influência da porosidade é desprezível, dentro da faixa estudada, e não será considerada na discussão que se segue.



Desta forma, utilizando-se dos coeficientes obtidos pela Análise Fatorial, obtêm-se duas equações que definem a percentagem de  $ZrO_2$  gaseificado para os tempos de 10 e 20 minutos:

$$\%ZrO_2\text{gaseificado} = - 99.63 + 0.09108 (T) + 0.4513 \%CVP$$

para o tempo de 10 minutos

$$\%ZrO_2\text{gaseificado} = - 132.70 + 0.12080 (T) + 0.5678 \%CVP$$

para o tempo de 20 minutos

onde: T - temperatura em Kelvin

%CVP - percentagem de coque verde petróleo.

Ainda mediante os resultados pode-se afirmar que os dados experimentais estão dentro de um limite de confiabilidade de 95%, pois o valor da significância F é menor que o valor crítico.

Com o auxílio de um programa gráfico foi possível traçar uma superfície que ilustra a influência das variáveis significativas sobre a percentagem de  $ZrO_2$  gaseificado, as quais estão apresentadas nas Figuras 2 e 3..

Observa-se que a percentagem de  $ZrO_2$  gaseificado é sensível ao incremento da temperatura e da percentagem de coque verde de petróleo, embora nota-se que a variação desta percentagem é mais significativa para incrementos da percentagem de agente redutor. Verifica-se que há um paralelismo das arestas dos planos gerados, demonstrando que o efeito combinado das duas variáveis é desprezível, ou seja, o aumento da percentagem de  $ZrO_2$  gaseificado independe, dentro dos níveis ensaiados, da interação entre a temperatura e a percentagem de coque verde de petróleo.

#### 4- Conclusões

- 1- O método de análise fatorial foi aplicado com sucesso, uma vez que, para uma significância de 95%, todos os resultados obtidos encontram-se dentro de uma confiabilidade estatística. Desta forma foram obtidas expressões matemáticas que fornecem a percentagem de ZrO<sub>2</sub> gasificado para os tempos de 10 minutos e 20 minutos.
- 2- A percentagem de ZrO<sub>2</sub> gasificado não é sensivelmente influenciada pela variação da porosidade, dentro dos níveis ensaiados.
- 3- As variações percentuais de ZrO<sub>2</sub> gasificado são mais sensíveis para incrementos de agente redutor (CVP), de 12 para 36%, do que para acréscimo da temperatura, de 1173 K a 1373 K.
- 4- O efeito da percentagem de agente redutor sobre a percentagem de ZrO<sub>2</sub> gasificado é semelhante para toda a faixa de temperatura considerada. O mesmo pode-se dizer com relação a temperatura.
- 5- Os resultados obtidos foram semelhantes para tempos de ensaio de 10 minutos e 20 minutos, indicando que dentro deste intervalo os efeitos destas variáveis são independentes do tempo de reação.
- 6- Para os tempos ensaiados, os valores máximos de conversão foram alcançados para temperatura de 1373 K e para percentagem de agente redutor de 36%.

## 5- Referências Bibliográficas

- 1- Ribeiro, G.F.; "Sinopse sobre o Zircônio - Situação Brasileira"; CNEN - DRM, 1984, P1-23.
- 2- Greenfield, P.; "Zirconium in Nuclear Technology" - M&B Monograph, 1972 P8-24.
- 3- Adams, W.T.; "Zirconium and Hafnium"; Mineral Facts and Problems, Bureau of Mines, Bulletin 675, 1985, P1-14.
- 4- Souza, S.C.L. & Brocchi E.A. & Freitas, L.R.; "Cloração Redutora de Materiais Portadores de Titânio", Anais do II Encontro do Hemisfério Sul sobre Tecnologia Mineral, V2, P570-585.
- 5- Gameiro, D.H. & Brochi, E.A. & Moura, F.J.; "Análise Fatorial Aplicada a Cloração de Concentrado de Pirocloro"; Anais do II Encontro do Hemisfério Sul sobre Tecnologia Mineral, 1987, V2, P528-537.
- 6- O'Reilly, A.S.; "Studies of Chlorination of  $ZrO_2$  in the Presence of Carbon", New South Wales, 1972.
- 7- Stephens, W.W. & Gilbert, H.L.; "Chlorination of Zirconium Oxide", Trans. AIME J. Met., 1952, v8, P334-335.
- 8- Almeida, N.V. & Campos, T.P.; "Tratamentos de Minérios por Cloração no Departamento de Materiais do IPD - CTA"; III Interamerican Conference on Materials Technology, 1972, P284-291.
- 9- Villas Boas, R.C.; "Zircônio - Perspectivas Brasileiras"; Revista METALURGIA-ABM, vol 43, n357 1987, P487-488.
- 10- Stephens, W.W.; "Extractive Metallurgy of Zirconium - 1945 to the Present", Zirconium in the Nuclear Industry; Sixth International Symposium, ASTM ST 824, 1984, P5-36.
- 11- Moura, F.J.; "Estudo Cinético da Cloração Redutora dos óxidos de Nióbio, Tântalo e Titânio contidos na Escória Provenientes da Metalurgia do Estanho", Tese de Mestrado PUC - RJ, 1986.
- 12- Kohler, H.M. & Brocchi, E.A. & Moura, F.J.; "Cinética da Cloração de Nióbio em uma Escória Estanifera"; Anais do II Encontro do Hemisfério Sul sobre Tecnologia Mineral, 1987, V2, P586-602.

### Agradecimentos

Os autores expressam seus agradecimentos ao Prof. Hélio Marques Kohler e ao Analista de Sistemas Diney Ribeiro Mourão, pela consultoria computacional e ao Téc. Marcos Bella Cruz Silva, pelo apoio na realização das análises por fluorescência de Raios-X.

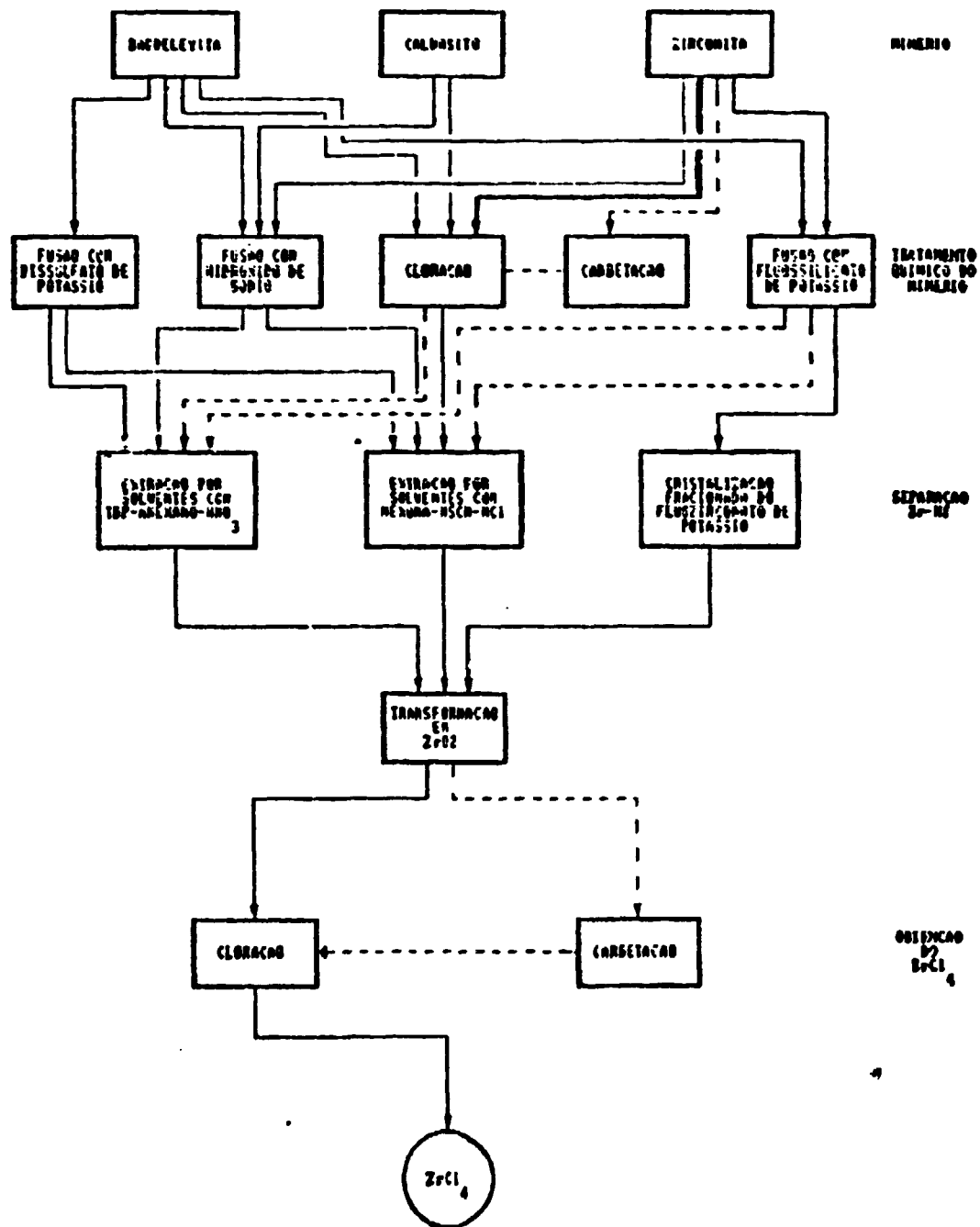


Figura 1 - Fluxograma da Obtenção do Tetracloreto de Zircônio

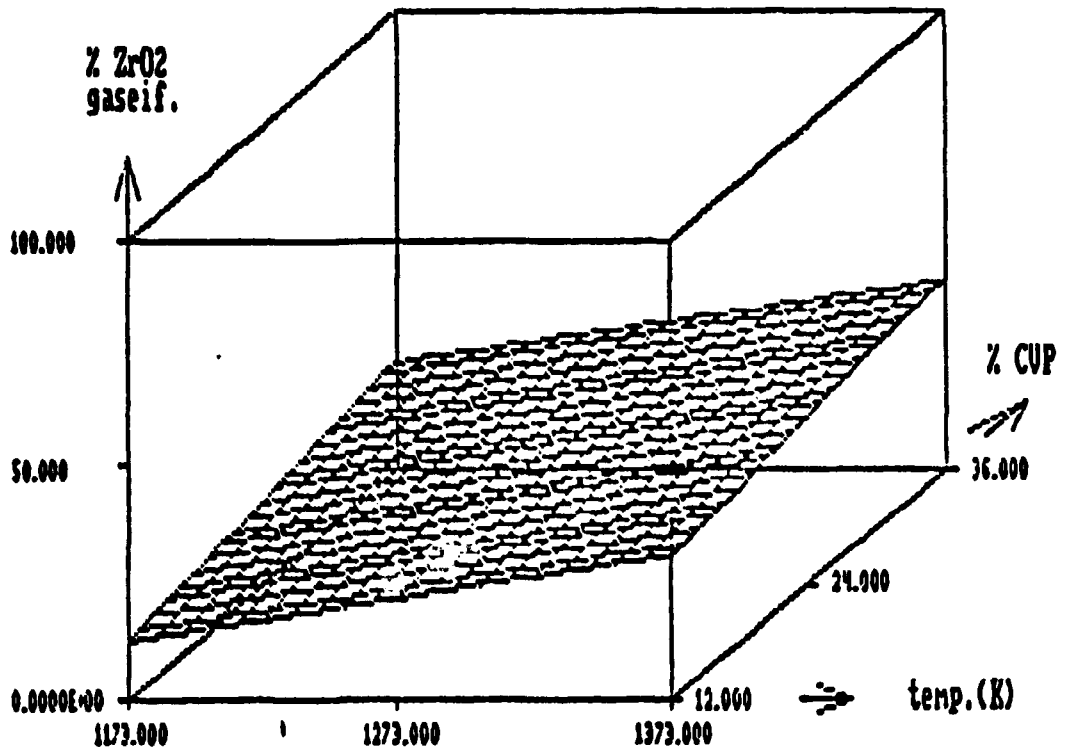


Figura 2 - Efeito da temperatura e da percentagem de coque verde de petróleo (%CVP) sobre a percentagem de ZrO<sub>2</sub> gaseificado em 10 minutos.

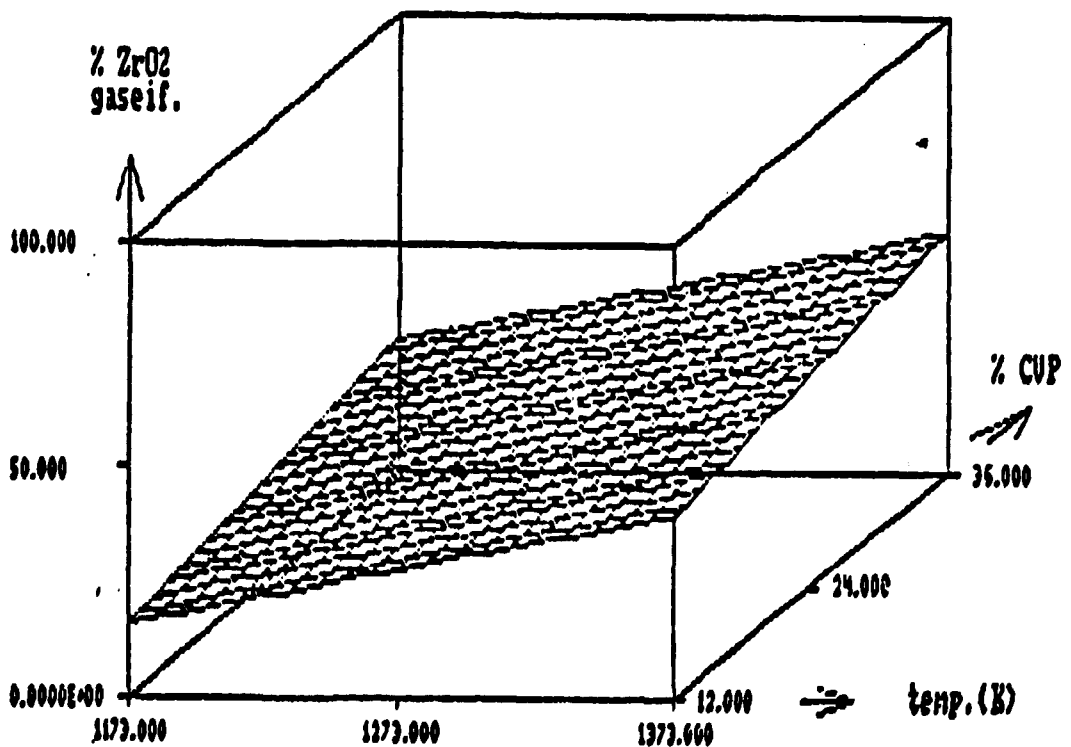


Figura 3 - Efeito da temperatura e da percentagem de coque verde de petróleo (%CVP) sobre a percentagem de ZrO<sub>2</sub> gaseificado em 20 minutos.