

BR 9.126562

ISSN 0101-3084



CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

ESTUDO DA CLORAÇÃO DE ÓXIDO DE ZIRCÔNIO

Emília Satoshi Miyamaru SEO, Hidetochi TAKIISHI, José Octavio Armani PASCHOAL e
Marco ANDREOLI

IPEN - PUB - - 326 .

PUBLICAÇÃO IPEN 326

DEZEMBRO/1990

SÃO PAULO

ESTUDO DA CLORAÇÃO DE ÓXIDO DE ZIRCÔNIO

**Emilia Satoshi Miyamaru SEO, Hidetoshi TAKIISHI, José Octavio Armani PASCHOAL e
Marco ANDREOLI**

DEPARTAMENTO DE METALURGIA NUCLEAR

**CNEN/SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SÃO PAULO - BRASIL.**

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B23.10

**ZIRCONIUM OXIDES
CHLORINATION
TIME DEPENDENCE
TEMPERATURE DEPENDENCE
FLOW RATE
REDUCING AGENTS**

IPEN - Doc - 3650

Aprovado para publicação em 05/11/90.

Nota: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade do(s) autor(es).

ESTUDO DA CLORAÇÃO DE ÓXIDO DE ZIRCÔNIO*

**Emília Satoshi Miyamaru SEO, Hidetoshi TAKIISHI,
José Octavio Armani PASCHOAL e Marco ANDREOLI**

**COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Caixa Postal 11049 - Pinheiros
05499 - São Paulo - BRASIL**

RESUMO

No desenvolvimento de novos materiais metálicos e ce
râmicos, o processo de cloração se constitui numa etapa fun
damental para formação de diversos compostos intermediários,
como os cloretos metálicos para obtenção de insumos de alta
pureza. Estudos de cloração visando a fabricação de ligas
especiais à base de zircônio têm sido realizados no IPEN.
Dentro deste programa, a técnica de cloração tem sido apli-
cada para obtenção de tetracloreto de zircônio a partir do
óxido de zircônio. No presente trabalho são avaliados alguns
parâmetros considerados relevantes para o rendimento da rea-
ção de cloração do óxido de zircônio, tais como: tempo e
temperatura da reação, vazão do cloro e porcentagem do agen-
te redutor. Considerações termodinâmicas das reações envol-
vidas no processo também são apresentadas.

(*) Trabalho apresentado no XIV Encontro Nacional de Trata-
mento de Minérios e Hidrometalurgia - 9 a 12 de setem-
bro de 1990 - Salvador - Brasil

STUDY OF THE CHLORINATION OF ZIRCONIUM OXIDE*

**Emília Satoshi Miyamaru SEO, Hidetoshi TAKIISHI,
José Octavio Armani PASCHOAL e Marco ANDREOLI**

**COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Caixa Postal 11049 - Pinheiros
05499 - São Paulo - BRASIL**

ABSTRACT

In the development of new ceramic and metallic materials the chlorination process constitutes step in the formation of several intermediate compounds, such as metallic chlorides, used for the production of high, purity raw materials. Chlorination studies with the aim of fabrication special zirconium-base alloys have been carried out at IPEN. Within this program the chlorination technique has been used for zirconium tetrachloride production from zirconium oxide. In this paper some relevant parameters such as: time and temperature of reaction, flow rate of chloride gas and percentage of the reducing agent which influence the efficiency of chlorination of zirconium oxide are evaluated. Thermodynamical aspects about the reactions involved in the process are also presented.

(*) Paper presented at XIV National Meeting on Mineral Treatment and Hydrometallurgy - 9 - 12 september - 1990 Salvador - Brazil

I. INTRODUÇÃO

A produção mundial de tetracloreto de zircônio é de aproximadamente 10.000 t/ano, sendo que cerca de 70% é consumido para fabricação de tubos Zircalloy, na indústria nuclear⁽⁷⁾. O restante é consumido principalmente em equipamentos resistentes à corrosão, em lâmpadas especiais, flash fotográficos e como elemento de liga em aços especiais^(1,10).

A literatura mostra que a técnica de cloração de compostos à base de zircônio teve um grande impulso no final da década de 40, com a utilização do processo KROLL^(8,9).

No Brasil, os estudos sobre o processo de cloração de minérios e de óxidos metálicos iniciaram-se na década de 70^(2,3,11). Posteriormente a esta data, vários trabalhos relacionados com a cloração foram publicados^(4,5,6,12).

Atualmente, o emprego da cloração nas áreas de metalurgia extrativa e de cerâmicas avançadas tem se intensificado consideravelmente como uma fonte de obtenção de compostos intermediários como cloretos metálicos, considerados insumos básicos no desenvolvimento de processos de novos materiais metálicos e cerâmicos. Dentre estes cloretos metálicos, destacam-se principalmente os de zircônio, titânio, háfnio, silício, nióbio, boro e alumínio como matérias primas nas indústrias cerâmicas mecânica e eletro/eletrônica, indústrias nucleares, químicas, aeroespaciais, automotivas, e entre outras.

Dentro deste contexto, o IPEN possui um programa de desenvolvimento da tecnologia de fabricação de ligas metálicas de zircônio e de háfnio, partindo-se da zirconita como matéria prima. Uma visão geral deste programa é apresentada na Figura 1. Neste, a cloração do óxido de zircônio produzido via processos hidrometalúrgicos (fusão alcalina, purificação e obtenção de ZrO_2 , cerâmico/nuclear) é uma etapa intermediária do processo global. Outros projetos estão sendo desenvolvidos para obtenção de pós cerâmicos covalentes (ni

tretos de silício e de alumínio) a partir dos cloretos destes metais.

No presente trabalho são apresentados resultados experimentais da cloração do óxido de zircônio cerâmico em presença de um agente redutor (carbono), em escala de laboratório. São avaliados parâmetros relevantes, tais como: tempo e temperatura de reação, vazão do cloro e porcentagem do agente redutor.

II. CONSIDERAÇÕES GERAIS

As principais reações químicas do processo de cloração de óxido de zircônio podem ser representadas pelas equações:



Na Figura 2 pode ser observado o diagrama de Ellingham ($\Delta G^\circ \times T$) para as reações envolvidas no processo de cloração de óxido de zircônio. A figura mostra que a reação (1) é inviável termodinamicamente para o intervalo de temperatura entre 100 e 1300°C, devido ao valor positivo da energia livre de reação. Consequentemente somente em temperaturas muito elevadas (2500°C) é viável termodinamicamente; porém, a nível de ordem prática torna-se difícil, devido às atuais limitações dos materiais de construção dos equipamentos.

Para que a reação de cloração atinja níveis operacionais é necessário diminuir o potencial de oxigênio o que é feito usando um agente redutor, como o carbono. Desta forma, o oxigênio formado na reação (1) pode ser removido por uma das reações abaixo:



Portanto, a soma da reação (1) com (6), (7) e (8), resulta, respectivamente, nas reações (2), (3) e (4).

Observa-se na Figura 2 que as reações (2), (3) e (4) são viáveis sob o ponto de vista termodinâmico, devido aos valores negativos de energia livre de reação para o intervalo de temperatura entre 100 e 1300°C.

Verifica-se nesta figura que, próximo de 700°C, a reação (5) apresenta valor nulo de energia livre de reação (ΔG°) e, portanto, um valor unitário para a constante de equilíbrio (K_p). Nesta mesma temperatura as retas que representam a variação de energia livre de reação (ΔG°) em função da temperatura para as reações (2), (3) e (4) se interceptam, sendo portanto reações competitivas a esta temperatura.

Uma importante avaliação termodinâmica é a determinação da relação CO/CO₂ nos produtos da reação. STEPHENS & GILBERT⁽¹³⁾ em seu trabalho citam que a relação de CO/CO₂ para a reação de cloração do óxido de zircônio é de 2:1 a 715°C e 99:1 a 1000°C.

Comparando os valores de ΔG° das reações (2) e (3) observa-se, como era de se esperar, que abaixo de 700°C há uma maior tendência de formação da reação (2) e, acima desta temperatura, a reação (3) é mais viável sob o ponto de vista termodinâmico.

III. EXPERIMENTAL

III.1. EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Os equipamentos utilizados para a cloração de ZrO₂ consistem de um forno clorador, condensadores, frascos lavadores de gases e bomba mecânica a vácuo. A Figura 3 ilustra em desenho esquemático a unidade experimental em escala de laboratório.

O forno clorador é constituído de um reator cerâmico e grelha de grafite para suporte das pelotas (leito fixo).

A temperatura máxima que este forno pode atingir é de aproximadamente 1200°C.

Foram acoplados dois condensadores cilíndricos em série para recolhimento de tetracloreto de zircônio e dois frascos lavadores com solução de hidróxido de sódio e de água para neutralizar o excesso de cloro e os cloretos não condensados. No final da linha foi instalada uma bomba mecânica a vácuo para melhorar a retirada dos produtos da reação.

VII.2. MATÉRIAS PRIMAS UTILIZADAS

Constituem-se as matérias primas do processo:

- óxido de zircônio cerâmico proveniente da Usina de Zircônio do IPEN
- grafita
- açúcar/melaço como aglomerante

A Tabela I apresenta os resultados das análises químicas do óxido de zircônio cerâmico e da grafita obtidos pelas técnicas de fluorescência de raios X e espectrografia de emissão. A Tabela II apresenta as características físicas do óxido de zircônio e da grafita obtidos pelo Fisher SUB - SIEVE SIZER e pela técnica de absorção de gás (BRUNAVER EMMET & TELLER - BET).

III.3. PROCEDIMENTO ADOTADO

Os materiais utilizados foram misturados e homogeneizados nas proporções de 70% de óxido de zircônio, 10% de aglomerante (açúcar ou melaço) e 20,30 e 40% de agente redutor (carbono). Submeteu-se a mistura ao processo de pelotização obtendo-se pelotas verdes. Em seguida estas foram secas às temperaturas entre 80 e 100°C em uma estufa, para retirada de umidade. Posteriormente foram calcinadas a 600°C para eliminação de materiais voláteis e para aumentar a resistência mecânica das mesmas. As pelotas estabilizadas fo-

ram classificadas nos diâmetros entre 9 e 12mm para a reação de cloração.

Na operação de cloração realizou-se inicialmente um pré aquecimento do forno com o arraste do gás nitrogênio super seco para remoção do ar e secagem de todo o sistema. Foram alimentadas cerca de 1200 gramas de pelotas estabilizadas no reator cerâmico. Aqueceu-se o forno até atingir a temperatura de operação, com purga do gás nitrogênio super seco. Estabilizou-se a temperatura de operação por meio de um controlador PID e de variadores de voltagem. Interrompeu-se a purga do gás nitrogênio super seco, dando-se início à reação de cloração com injeção do gás cloro, numa vazão pré determinada e por um tempo pré fixado. O produto ($ZrCl_4$) foi recolhido em dois condensadores em série ($T < 330^{\circ}C$). Decorrido o tempo estabelecido para a cloração, as pelotas foram resfriadas sob um fluxo de gás nitrogênio super seco. Os efluentes gasosos foram tratados inicialmente com a solução de soda (30% em peso) e posteriormente com a água antes de serem lançados para a atmosfera.

O resíduo da cloração (finos mais pelotas semi cloradas) foi lixiviado com a água deionizada a fim de solubilizar os cloretos. Em seguida, as soluções foram filtradas e o resíduo de ZrO_2 e carbono levados a um forno tipo mufla a $900^{\circ}C$. O resultado da queima de carbono na amostra de ZrO_2 e C é a média de 2 a 3 ensaios realizados.

Calculou-se a porcentagem de ZrO_2 reagido aplicando-se a seguinte fórmula:

$$\%ZrO_2 \text{ reagido} = \frac{\text{Peso inicial de } ZrO_2 - \text{Peso após a calcinação de } ZrO_2}{\text{Peso inicial de } ZrO_2} \times 100$$

A Figura 4 apresenta o diagrama de blocos do processo de obtenção de tetracloreto de zircônio.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foi avaliada a influência das seguintes variáveis relevantes no processo de cloração do óxido de zircônio: tempo e temperatura de reação, vazão do cloro e porcentagem de agente redutor.

A influência da vazão de cloro foi estudada nas condições de 900°C, por 90 minutos e 30% de carbono. Inicialmente, experiências foram realizadas utilizando vazão de 5,5, 7,0 e 10g/min. Com base nos resultados obtidos constatou-se que há uma influência significativa da vazão do cloro, para os níveis de vazão estudados, sobre a porcentagem de ZrO₂ reagido. Posteriormente, outros testes foram efetuados para vazão de 12g/min., não sendo observado uma influência significativa da vazão de cloro entre 10 e 12g/min. Em função deste resultado, o valor de 10g/min. foi adotado nos demais ensaios. A Figura 5 apresenta os resultados experimentais relacionando vazão e rendimento da reação de cloração.

As curvas cinéticas das reações de cloração em termos de porcentagem de ZrO₂ versus tempo nas temperaturas de 700°C e de 900°C com 30% de carbono, são mostradas na Figura 6. Observa-se nesta figura que a cinética de formação de ZrCl₄ a 900°C é maior que a obtida na temperatura de 700°C. Pode-se observar também que a cloração do ZrO₂ diminui progressivamente a partir de 90 minutos de reação. Atribui-se esse fato à presença maior de finos do que pelotas, dificultando os canais preferenciais do gás cloro e consequentemente o progresso da reação. Portanto, verificou-se ser 90 minutos o tempo suficiente onde o máximo de rendimento da reação fosse obtido para clorar 1200 gramas de pelotas nos diâmetros entre 9 e 12mm e na concepção projetada do reator de cloração.

Avaliou-se a influência da porcentagem do agente redutor no rendimento da reação de cloração. A Figura 7 apresenta os resultados obtidos da influência da porcentagem do

agente redutor de 20, 30 e 40% para as temperaturas de 700, 800 e 900°C e tempo de 90 minutos de reação. Verificou-se com o aumento da porcentagem do agente redutor, aumenta o rendimento da reação. Notou-se que, para um teor de 20% e temperatura de 700°C, o rendimento da reação foi baixo. Um aumento considerável foi observado para porcentagens acima de 30% de agente redutor e temperaturas acima de 800°C. Observou-se que quando a porcentagem do agente redutor é de 40%, a influência de temperatura não é tão significativa, indicando pois a maior tendência de equilíbrio entre a temperatura e o agente redutor.

A análise química do material condensado ($ZrCl_4$) é apresentada na Tabela IV.

V. CONCLUSÕES

- O rendimento da reação de cloração de ZrO_2 , aumenta com o aumento da temperatura de 700 a 900°C e com o aumento do teor de carbono de 20 a 40%.
- Os resultados experimentais mostraram que o rendimento da reação não atingiu níveis satisfatórios para temperaturas de operação inferiores a 700°C e para porcentagem de carbono abaixo de 20%.
- Há uma influência significativa da vazão do cloro na faixa de 5,5 a 10g/min. na porcentagem de ZrO_2 , reagido. A partir de 10g/min. esta influência foi praticamente desprezível.
- As melhores condições de operação de cloração de ZrO_2 , em presença de grafita para o tempo de 90 min. e pelotas de diâmetro entre 9 e 12mm foram:
 - . temperatura: 900°C
 - . vazão de cloro: 10g/min.
 - . agente redutor: 40% de carbono

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ADAMS, W.T. Zirconium and hafnium. In: U. S. BUREAU OF MINES. Mineral facts and problems. Washington, U. S. Government, 1985. p. 941-56. (bulletin 675).
- [2] ALMEIDA, N.N. & CAMPOS, T.P. Ore treatment by chlorination at the Materials Department of I.P.D. In: AGENCIA PARA EL DESARROLLO INTERNACIONAL. Materials technology: proceedings of the 3rd International Conference on ... held in Rio de Janeiro, 14-17 August, 1972. Mexico, Mexico, 1972. p. 284-91.
- [3] ALMEIDA, N.N. & COELHO, J.G. Metalurgia, 32(223): 399-406, 1976.
- [4] BROCCHI, E.A. & KOHLER, H.M. Cinética da cloração de nióbio em uma escória estanífera. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METAIS. Tecnologia Mineral: anais do 2º Encontro de ... , realizado no Rio de Janeiro, 25-29 de maio, de 1987, Rio de Janeiro, 1987. V2 p. 586-602.
- [5] COSTA, N.G.; BROCCHI, E.A.; MOURA, F.J. Cloração de concentrado de zirconita. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METAIS. Mineral treatment on hydrometallurgy: proceedings of the 13th National Meeting on ... , held in Rio de Janeiro, 25-29 September, 1988. São Paulo, 1988 p.607-18.
- [6] FERREIRA, F.A.S.; COELHO, J.G.F.; PEREIRA, J. Cloração de zirconitas. Mesa Redonda - Tecnologia de Cloração na Metalurgia, São Paulo, IPEN, 1989.
- [7] FROST, B.R.T. Nuclear fuel elements. Design, fabrication and performance. Oxford, Pergamon, 1982.
- [8] KROLL, W.J.; SCHLECHTEN, A.W.; YERKES, L.A. Ductile zirconium from zircon sand. Trans. Electrochem. Soc., 89: 263-76, 1946.
- [9] KROLL, W.J.; STEHENS, W.W.; HOLMES, H.P. Production of malleable zirconium on a pilot plant scale. Transactions AIME, 188: 1446-53, 1950.
- [10] LUSTMAN, B. & KERZE JR., F. The metallurgy of zirconium. New York, Mc Graw Hill, 1955.
- [11] ROCHA, P.C.P. & NAGGAR, M.N.E. Metalurgia, 31(207): 81-6, 1975.

- [12] SEO, E.S.M. Estudo da obtenção de tetracloreto de zirconio por cloração do óxido. Sao Paulo, 1983. (Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-CNEN/SP).
- [13] STEPHENS, W.W. & GILBERT, H.L. Chlorination of zirconium oxide. Trans. AIME, J. Met., 194: 733-37, 1952.

TABELA I

ANÁLISES QUÍMICAS DO ÓXIDO DE ZIRCÔNIO E DA GRAFITA

ELEMENTOS	ZrO ₂ , CERÂMICO TEOR (ppm)	GRAFITA TEOR (ppm)
B	< 0,4	~4
P	< 40	-
Fe	< 10	10.000
Ni	< 2	~40
Zn	< 20	~50
Si	100	~400
Al	< 20	~180
Mn	< 1	20
Mg	< 2	25
Pb	< 2,5	-
Sn	< 1	-
Bi	< 2,5	-
Cu	1	-
Na	< 30	~50
Ti	500	~35
Hf	20.000	-
Cd	-	0,5
CO	-	~20
Cr	-	~15
MO	-	~2

TABELA II

CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DO ÓXIDO DE ZIRCÔNIO E GRAFITA

MATERIAL	CARACTERÍSTICAS	RESULTADOS
ZrO ₂	diâmetro médio da partícula	7,4µm
	superfície específica	6,6m ² /g
Grafita	diâmetro médio da partícula	6,8µm
	superfície específica	4,5m ² /g

TABELA IV

RESULTADOS DA ANÁLISE QUÍMICA DO MATERIAL CONDENSADO (ZrCl₄)

ELEMENTOS	TEOR (ppm)
B	-3
P	~200
Fe	31.100
Cr	-100
Ni	~75
Zn	~80
Si	1.400
Al	1.400
Mn	~25
Pb	10
Sn	-4
Bi	2,5
Cu	~100
Na	~350
Hf	~20.000

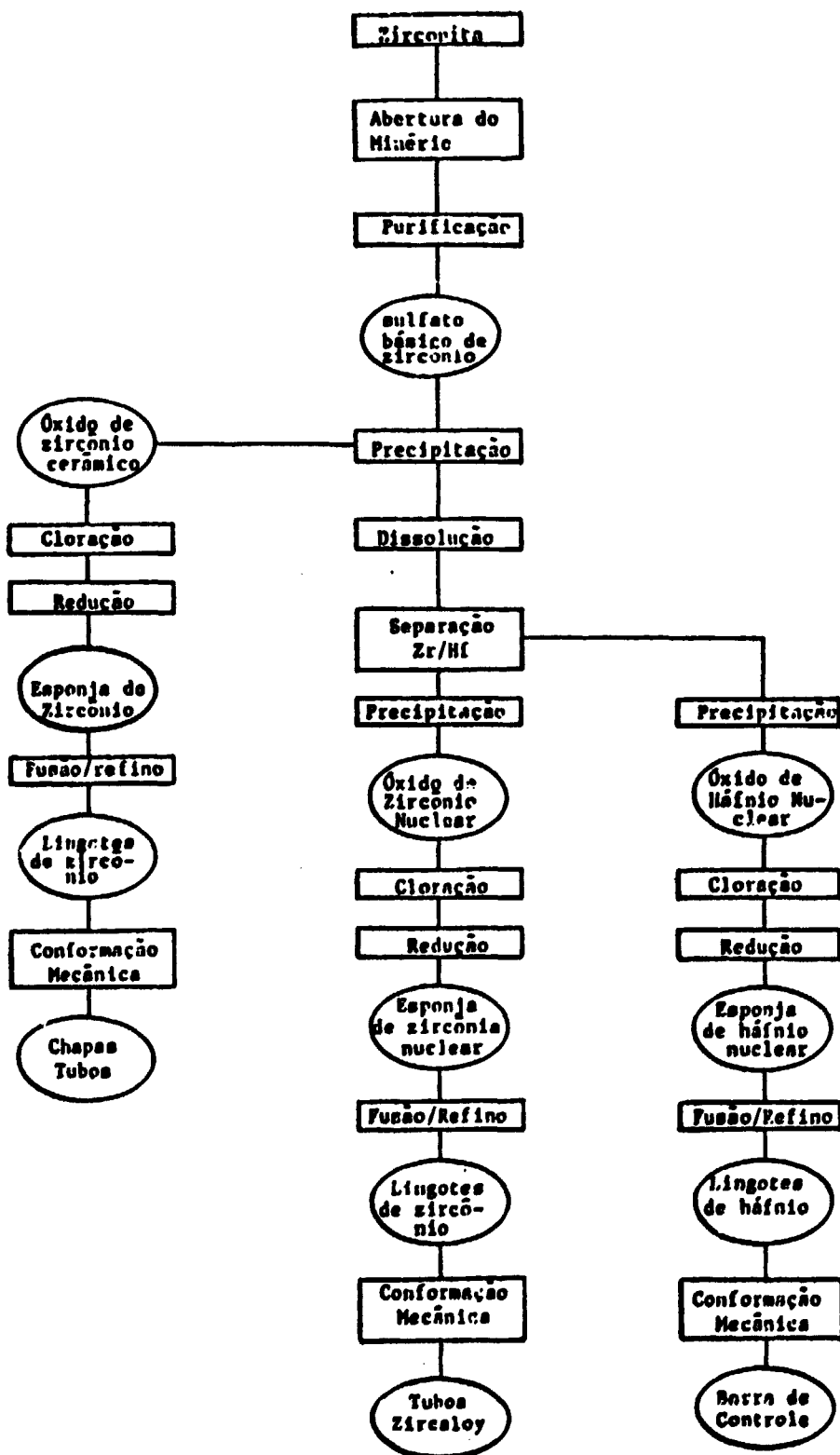
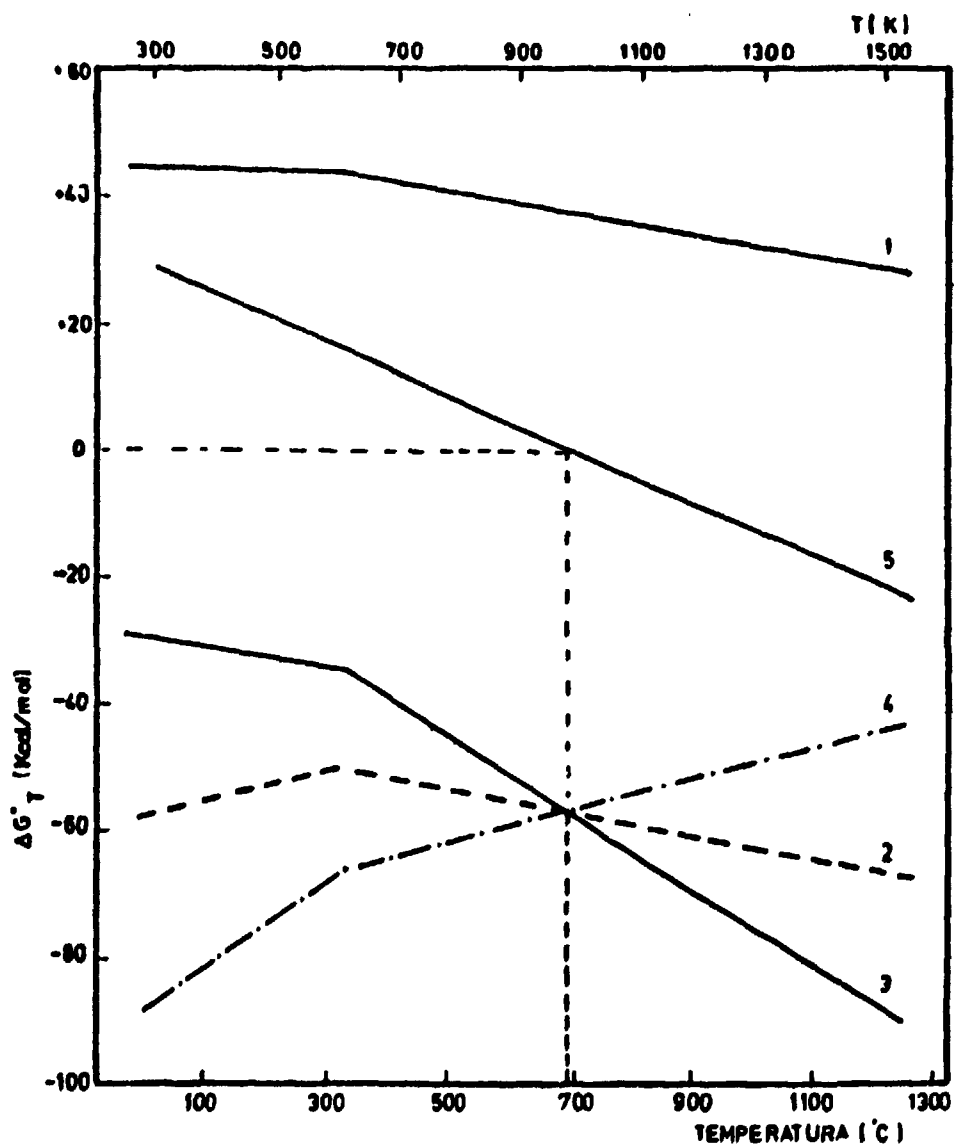


FIGURA 1 - DIAGRAMA DE BLOCOS - "CICLO DO ZIRCÔNIO"



- (1) $ZrO_2 + 2Cl_2 \rightleftharpoons ZrCl_4 + O_2$
 (2) $ZrO_2 + C + 2Cl_2 \rightleftharpoons ZrCl_4 + CO_2$
 (3) $ZrO_2 + 2C + 2Cl_2 \rightleftharpoons ZrCl_4 + 2CO$
 (4) $ZrO_2 + 2CO + 2Cl_2 \rightleftharpoons ZrCl_4 + 2CO_2$
 (5) $C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$

Figura 2 - Variação da energia livre de reação (ΔG°) em função da temperatura.

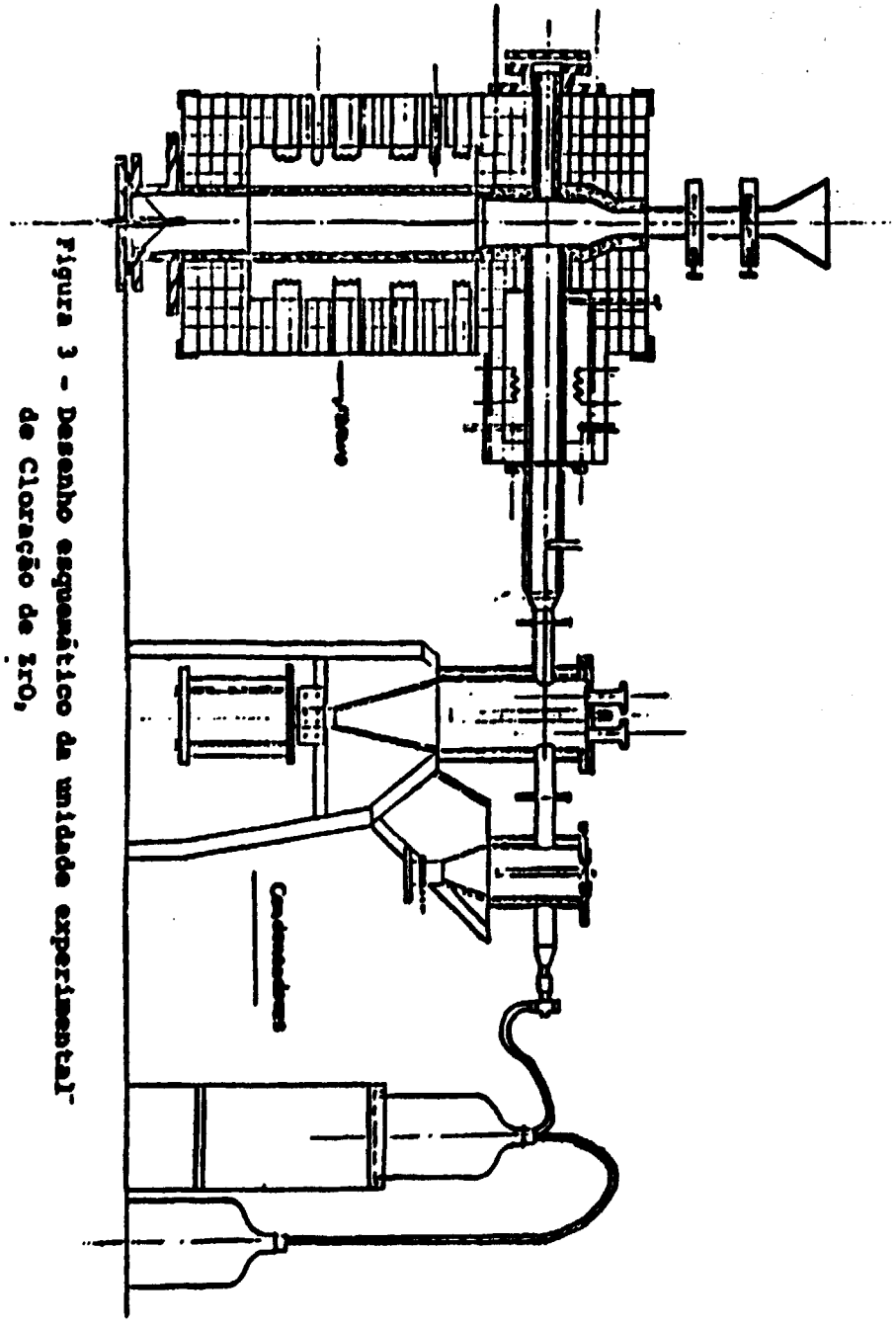


Figura 3 - Desenho esquemático da unidade experimental de cloração de ZrO_2 .

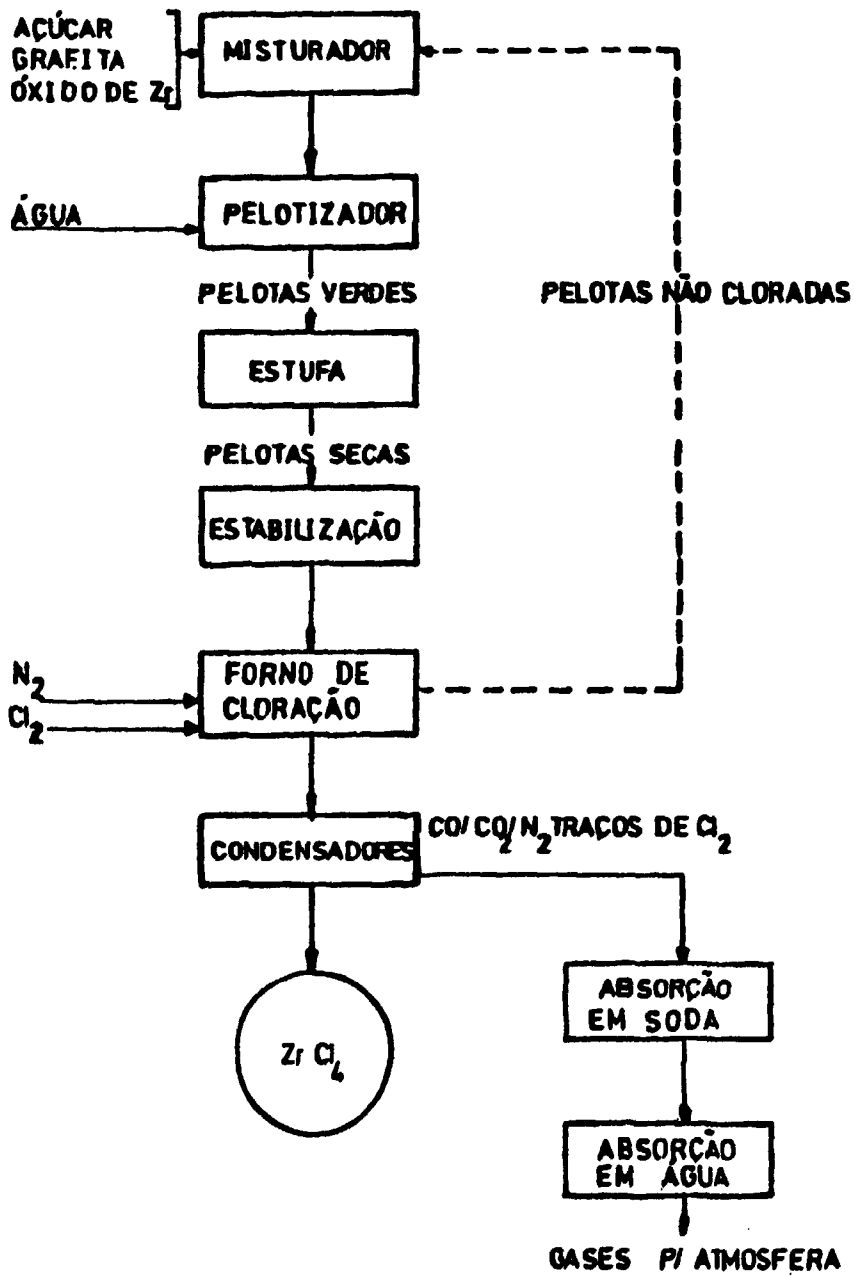


FIGURA 4 - DIAGRAMA DE BLOCOS - CLORAÇÃO DO ZrO_2

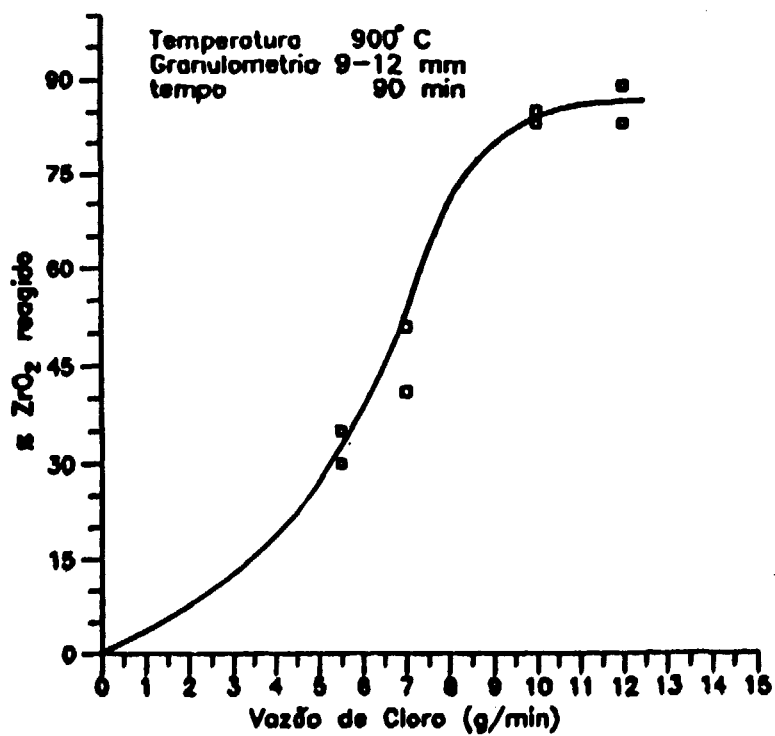


Figura 5 - Influência da vazão do cloro no rendimento da reação de cloração de ZrO₂ em presença de carbono.

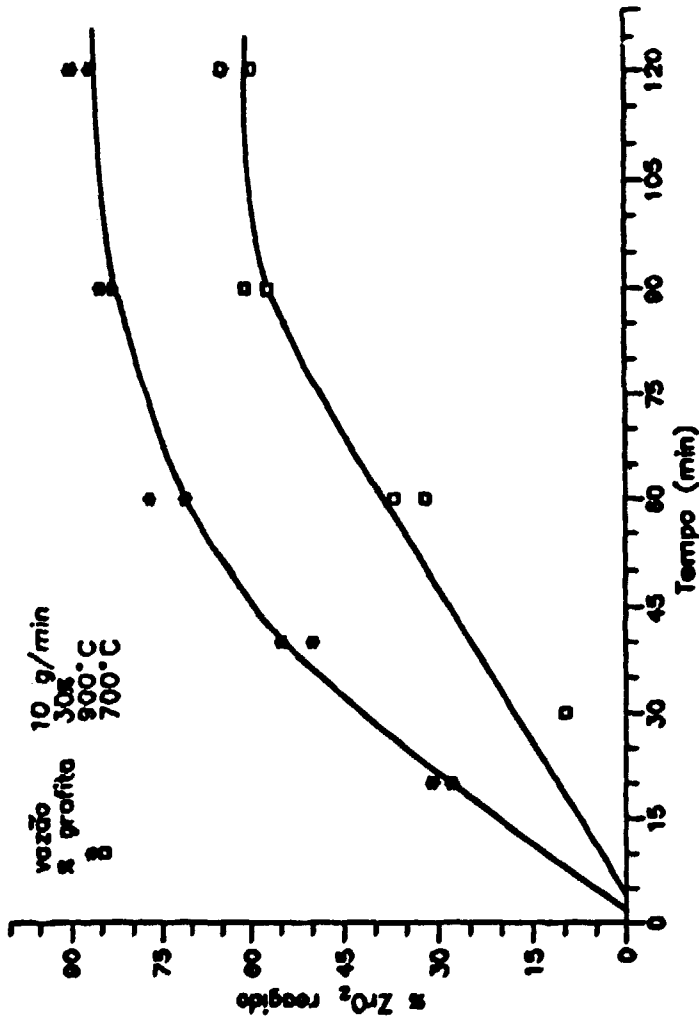


Figura 6 - Curvas cinéticas da cloração de ZrO₂ em presença de carbono.

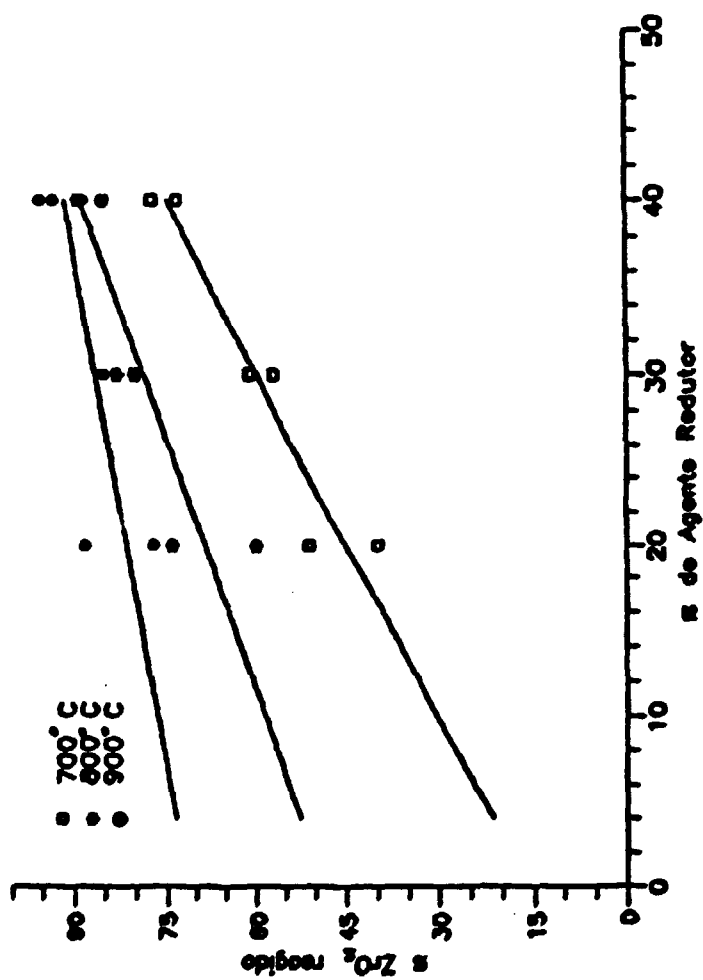


Figura 7 - Efeito da porcentagem do agente redutor no rendimento da reação de cloração de ZrO_2 , em presença de carbono para tempo de 90 minutos e vazão de 10 g/min.