

**CLORAÇÃO DE CONCENTRADO DE ZIRCONITA<sup>1</sup>**

Necésio Gomes Costa<sup>2</sup>  
Eduardo de Albuquerque Brocchi<sup>3</sup>

**Resumo**

Ensaio de cloração foram realizados tendo em vista estudar o efeito da temperatura, percentagem de agente redutor e porosidade sobre a cinética de gaseificação do óxido de zircônio contido em um concentrado de zirconita. Os resultados mostraram a influência da temperatura e percentagem de agente redutor assim como permitiram concluir que um balanço entre os níveis destas variáveis é de importância na determinação de condições operacionais apropriadas.

**Abstract**

Chlorination experiments were conducted in order to study the kinetics of gasification of the zirconium oxide present in the zirconia concentrate. The variables studied are temperature (1173 to 1373 K), percentage of reducing agent (12 to 36%) and porosity (22 to 30%). The results indicated a greater influence of temperature and percentage of reducing agent as well as allowed the conclusion that a balance between the levels of these variables is a important factor in the appropriate chlorination conditions.

- 1- Trabalho apresentado no XIV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia.
- 2- Eng<sup>o</sup> Metalúrgico, M.Sc. Aluno do Programa de Doutorado do Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares - IPEN/SP.
- 3- Eng<sup>o</sup> Metalúrgico, M.Sc., Ph.D., Professor Assistente do Depto de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-RJ.

## 1- Introdução

Nos últimos anos, a tecnologia de obtenção do zircônio tem despertado grande interesse devido a crescente aplicabilidade do metal zircônio e seu óxido.

Dentre as diversas aplicações dos compostos de zircônio, pode-se citar: na área nuclear como encamisantes de elementos combustível e ligas para material estrutural; no setor de fundição, como material de enchimento de molde, na área cerâmica como agente de opacidade. A Tabela 1 apresenta o consumo percentual por país e setor econômico, onde verifica-se um predomínio quantitativo do uso do zircônio em produtos menos elaborados.

País Setor de Atividade	País							TOTAL
	EUA	JAPÃO	ING	ALEM	FRANÇA	ITÁLIA	BRASIL	
fundição...	50	18	30	30	15	20	35	35
refratários	21	87	40	15	85	10	37	37
cerâmicas..	15	3	15	25	8	65	14	14
abrasivos..	10	2	5	15	5	3	8	8
produtos químicos...	2	10	5	15	2	1	5	5
metal.....	2	-	-	-	5	-	1	1

Tabela 1 - Consumo Percentual por País e Setor Econômico<sup>(1)</sup>

A Figura 1 apresenta os países de alguma forma envolvidos na metalurgia do zircônio no período de 1955 a 1975<sup>(2)</sup>. Observa-se que, ao decorrer dos anos, houve um aumento significativo do número de países que apresentaram publicações abordando a metalurgia do zircônio. Associa-se este aumento, com a iniciativa de um maior número de construção de usinas nucleares nesta época, exigindo para este fim, materiais com mais elevados níveis de pureza e consequentemente tecnologia de obtenção mais sofisticada. As pesquisas

brasileiras voltadas para metalurgia do zircônio também foram incrementadas com o interesse do Brasil no campo nuclear.

Dentre as rotas para produção de tetracloreto de zircônio, a etapa de cloração é apontada como de grande viabilidade técnica e econômica, podendo estar presente em dois momentos do processo integrado: cloração do concentrado de zirconita e cloração do óxido de zircônio já purificado. Entretanto, poucos trabalhos estão disponíveis abordando a cinética da cloração do concentrado.

Neste contexto o objetivo do presente trabalho é estudar o efeito da temperatura, da porcentagem de agente redutor e da porosidade sobre a cinética de gaseificação do óxido contido em um concentrado de zirconita, tendo em vista contribuir para o entendimento e avaliação do método de cloração.

## 2- Desenvolvimento Experimental

As análises químicas da zirconita e do coque verde de petróleo, utilizado como agente redutor, são apresentadas nas Tabelas 2 e 3, respectivamente.

	X peso
ZrO <sub>2</sub>	65.50
SiO <sub>2</sub>	30.60
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.15
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.10
TiO <sub>2</sub>	0.13
SnO <sub>2</sub>	0.64
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.35

	X peso
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	89.17
Matéria Volátil	10.73
Cinzas	0.14

Tabela 3 - 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 4 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 4 - 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 era então introduzido no reator que continha uma atmosfera inerte de nitrogênio. Ao se atingir a 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 Figura 2.

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 vitreas necessárias para as análises quantitativas dos óxidos dos metais de interesse por fluorescência de raios-X.

### 3 - Resultados e Discussões

Ensaio preliminares indicaram que o efeito da porosidade é desprezível dentro da faixa estudada. Tal fato foi levado em consideração no desenvolvimento de uma equação matemática que representasse todos os resultados experimentais. Esta é apresentada a seguir:

$$y = K_0 \exp(-E_a/RT) \ln \left[ \frac{t}{(a \ln(T/T_0))} + 1 \right]$$

Através da técnica de regressão multi-linear dos resultados experimentais, os parâmetros do modelo matemático foram obtidos, com 1,58% de erro, e estão apresentados na Tabela 5.

K <sub>0</sub>	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	b	T <sub>0</sub> (K)	a (min)
5193,2	59,29	0,5	996	2,0377

Tabela 5 - Parâmetros do Modelo Matemático.

A Figura 3, que mostra a percentagem de  $ZrO_2$  gaseificado prevista pela equação versus a percentagem de  $ZrO_2$  observado experimentalmente, ilustra a boa correlação obtida.

Foram levantadas com auxílio de microcomputador, curvas cinéticas relativas às percentagens de  $ZrO_2$  gaseificado versus tempo de exposição ao cloro, para todas as condições experimentais. Tais curvas serão apresentadas e discutidas a seguir.

Nas Figuras 4 a 6, estão apresentadas as curvas cinéticas, em termos de percentagem de  $ZrO_2$  gaseificado versus tempo, para as amostras constituídas de 12, 24 e 36% de coque verde de petróleo. Nestas figuras estão incluídos os pontos experimentais.

Verifica-se que o aumento da temperatura é responsável por um acréscimo na conversão do  $ZrO_2$ .

Embora o modelamento tenha sido desenvolvido para o conjunto integral de resultados experimentais, observa-se que as correlações são melhores para os dados obtidos em tempos maiores de exposição ao cloro. Este fato, possivelmente, está associado a determinação do tempo de incubação que não permite a identificação exata do início da gaseificação do  $ZrO_2$ .

Com auxílio de um programa de computador foi possível obter um gráfico tridimensional (Figura 7), que ilustra a variação da percentagem de  $ZrO_2$  gaseificado em função da temperatura e tempo.

O efeito da percentagem inicial de agente redutor nos briquetes foi estudado experimentalmente na faixa de 12 a 36%. As Figuras 8 a 10, mostram as curvas geradas pela equação desenvolvida, incluindo os pontos experimentais obtidos.

Observa-se, nestas figuras, que o acréscimo na

percentagem inicial de agente redutor é responsável por incrementos na conversão de  $ZrO_2$ , praticamente em toda a faixa de tempo ensaiado. Desta forma, nota-se que a utilização da equação prevista pelo desenvolvimento matemático não permitiu que fosse identificado, dentro dos níveis estudados, a existência de uma possível percentagem de agente redutor, onde a conversão permanecesse inalterada ou decrescesse, mediante incrementos nos níveis desta variável.

A utilização da expressão matemática permite que se obtenha, da mesma forma que para o estudo da influência da temperatura, um gráfico tridimensional, (Figura 11), que ilustra a influência da percentagem de agente redutor na conversão de  $ZrO_2$ .

Uma comparação entre as Figuras 7 e 11 leva-nos a observar que, a conversão de  $ZrO_2$  ao longo do tempo é mais sensível para incrementos na temperatura. Tal fato está de acordo com o valor de energia de ativação obtida, o qual indica que, para a faixa ensaiada, a reação de cloração, ainda é bastante sensível para acréscimos da temperatura.

Observa-se também nestas figuras que as taxas de conversão decrescem continuamente com o tempo, possivelmente devido a variações na estrutura da amostra (aumento de porosidade, formação de camada protetora de carbono em excesso, presença de cloretos não voláteis) e/ou diminuição da disponibilidade de  $ZrO_2$  contido no concentrado de zirconita.

#### 4 - CONCLUSÕES

a- Foi utilizado uma expressão matemática única, que permitiu a representação de todos os resultados experimentais, com correlação acima de 98%, relativos à cinética da cloração do  $ZrO_2$  contido no concentrado de zirconita.

b- Entre os parâmetros da equação que expressa a conversão de  $ZrO_2$  ao longo do tempo, tem-se a energia de ativação igual a 59,29 kJ/mol e a ordem de reação com relação a percentagem de agente redutor na mistura inicial igual a 0,5.

c- Dentro dos níveis ensaiados, a velocidade de gaseificação do  $ZrO_2$  contido no concentrado de zirconita aumenta com incrementos da temperatura e da percentagem de agente redutor. Foi observado também que o efeito da temperatura causa variações mais acentuadas. Tal resultado está de acordo com o valor da energia de ativação obtida, que indica que a cinética de gaseificação do  $ZrO_2$ , dentro das condições ensaiadas, é controlada pela velocidade da reação química.

d- O balanço entre os níveis das variáveis temperatura e percentagem inicial de agente redutor é de importância na determinação de condições operacionais apropriada. Por exemplo, temperaturas elevadas podem viabilizar a utilização de menores percentagens de agente redutor.



## 5- BIBLIOGRAFIA

- 1- Ribeiro, G.F.; "Sinopse sobre o Zircônio - Situação Brasileira"; CNEN - DRM, 1984, P1-23.
- 2- Lustman, B., "Zirconium Technology-Twenty Years of Evolution," Zirconium in the Nuclear (Fourth Conference), ASTM STP 681, American Society for Testing and Materials, 1979, pp. 5-18.
- 3- Adans, W.T.; "Zirconium and Hafnium"; Mineral Facts and Problems, Bureau of Mines, Bulletin 675, 1985, P1-14.
- 4- Greenfield, P.; "Zirconium in Nuclear Technology" - M&B Monograph, 1972 P8-24.
- 5- 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.
- 6- 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.
- 7- O'Reilly, A.S.; "Studies of Chlorination of  $ZrO_2$  in the Presence of Carbon", New South Wales, 1972.
- 8- Stephens, W.W. & Gilbert, H.L.; "Chlorination of Zirconium Oxide", Trans. AIME J. Met., 1952, v8, P334-335.
- 9- 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.
- 10- Villas Boas, R.C.; "Zircônio - Perspectivas Brasileiras"; Revista METALURGIA-ABM, vol 43, n357 1987, P487-488.
- 11- 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.
- 12- 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.
- 13- Kohler, H.M. & Brocchi, E.A. & Moura, F.J.; "Cinética da Cloração de Nióbio em uma Escória Estanífera"; Anais do II Encontro do Hemisfério Sul sobre Tecnologia Mineral, 1987, V2, P586-602.

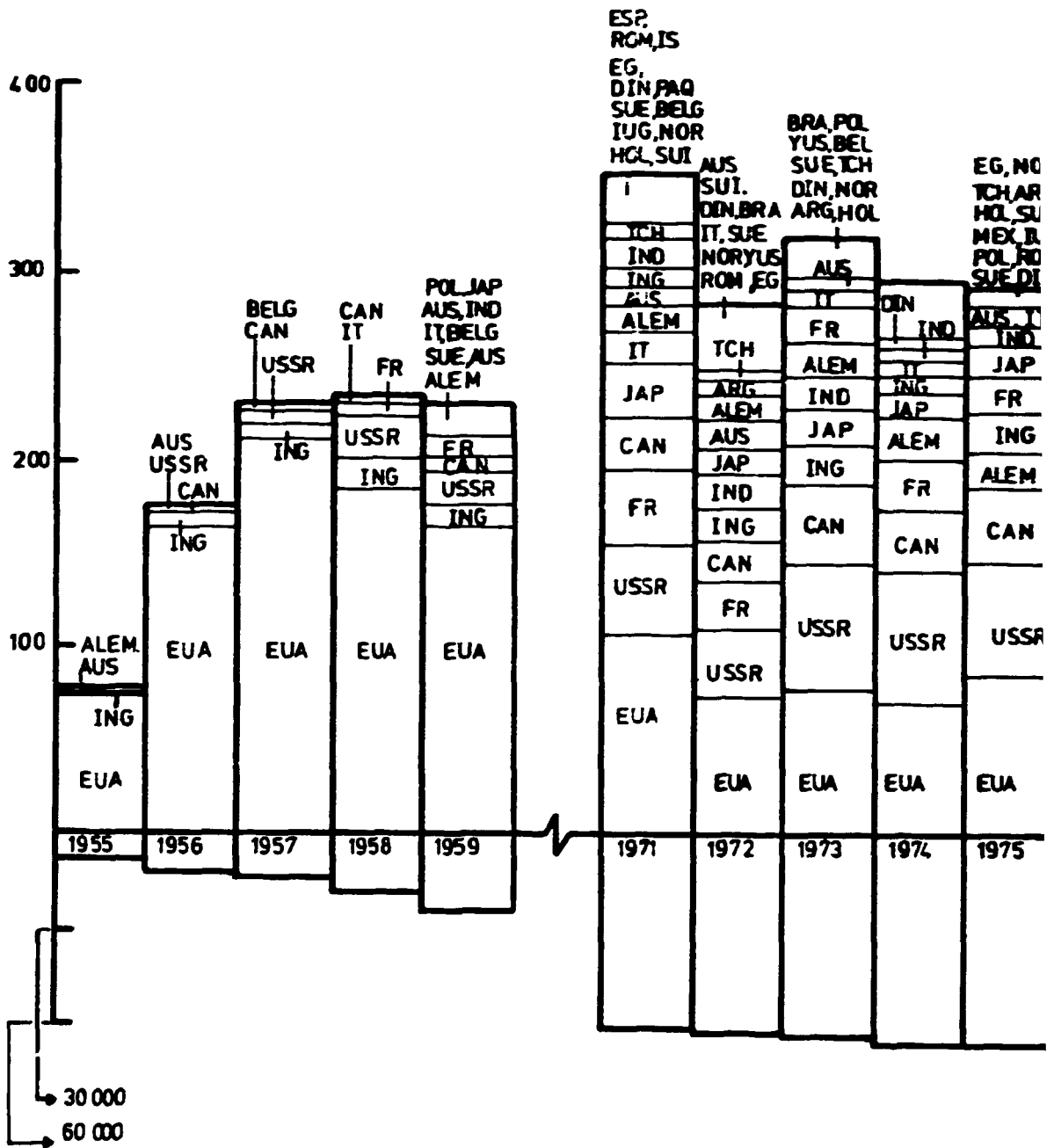


Figura 1 - Publicações abordando a metalurgia do zircônio<sup>(2)</sup>

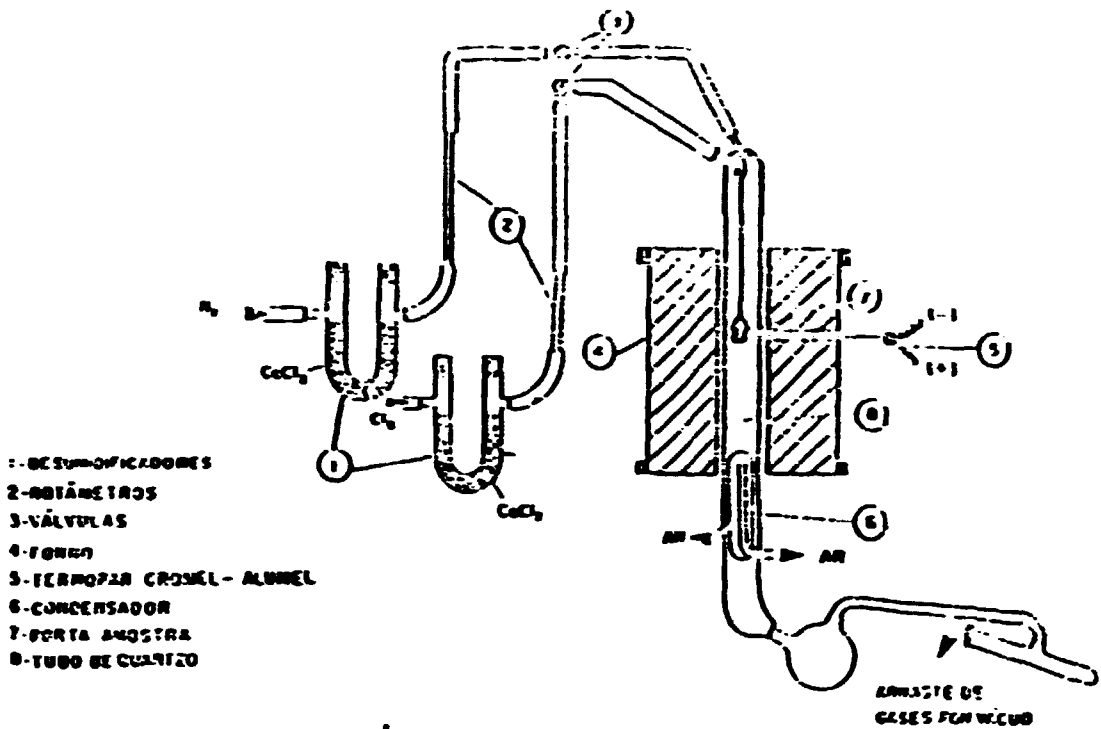


Figura 2 - Desenho Esquemático da Linha de Gases.

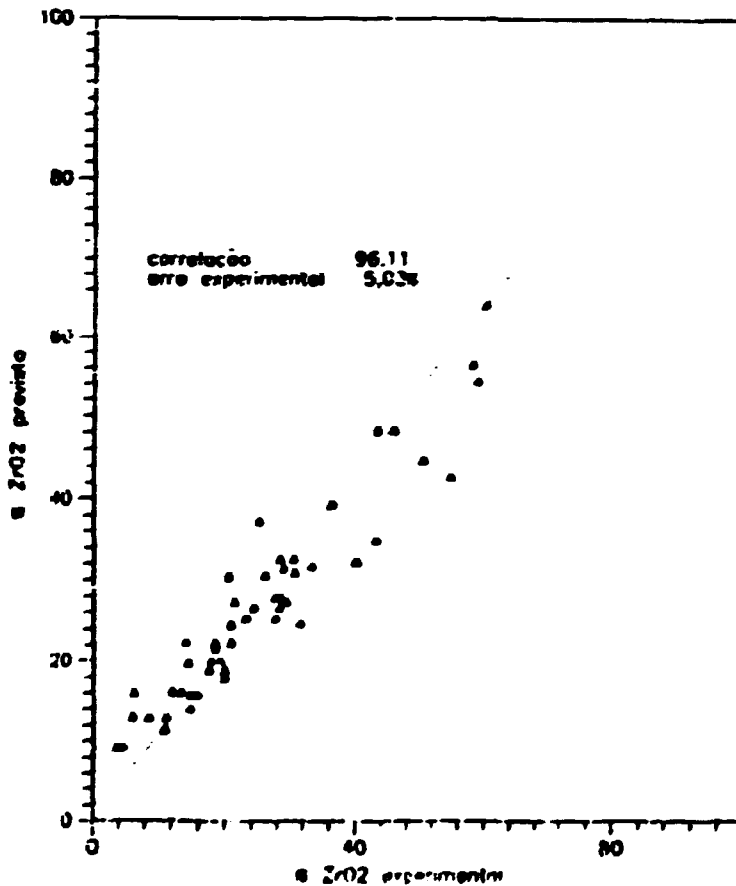


Figura 3 - Percentagem de ZrO<sub>2</sub> gasificado previsto versus % ZrO<sub>2</sub> gasificado obtido experimentalmente.

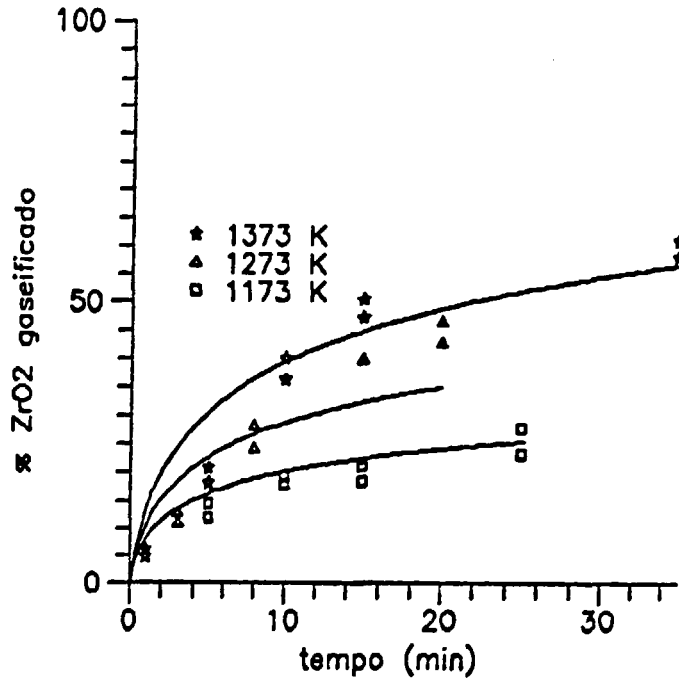


Figura 4 - Curva Cinética da Cloração da Zirconita com 12% de Coque Verde de Petróleo.

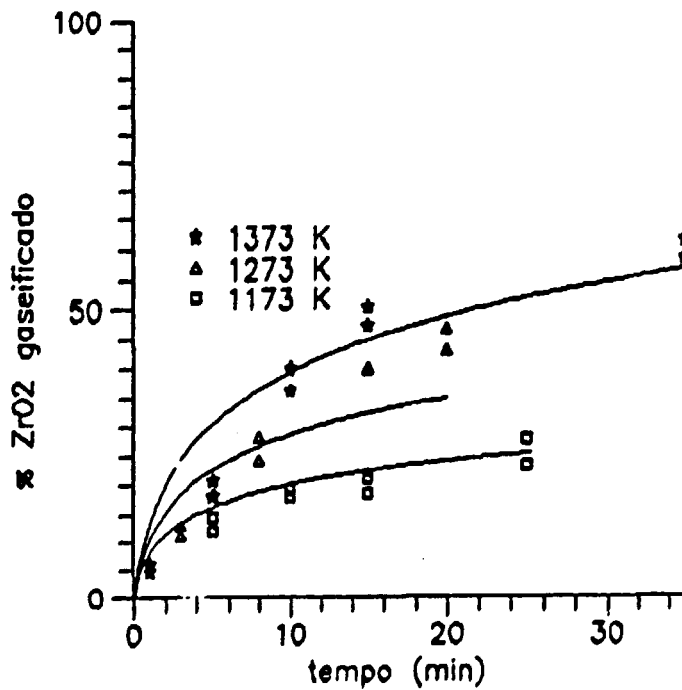


Figura 5 - Curva Cinética da Cloração da Zirconita com 24% de Coque Verde de Petróleo.

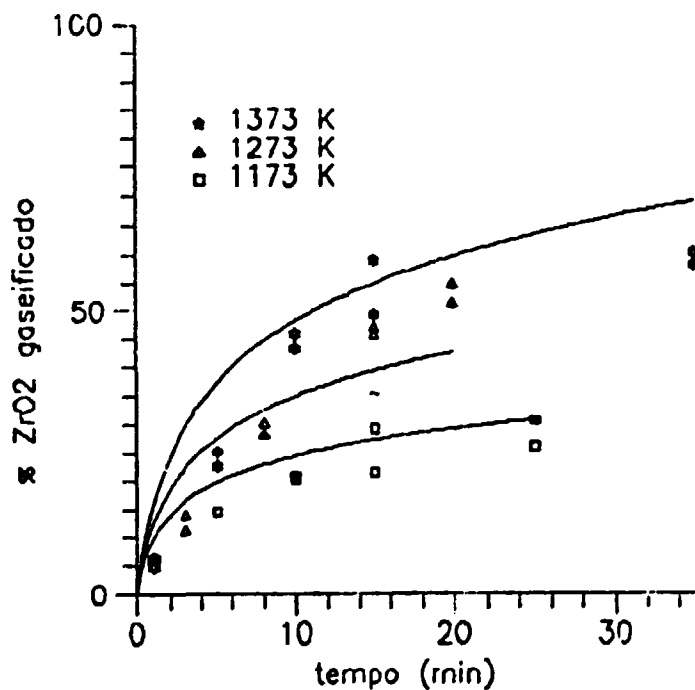


Figura 6 - Curva Cinética da Cloração da Zirconita com 36% de Coque Verde de Petróleo.

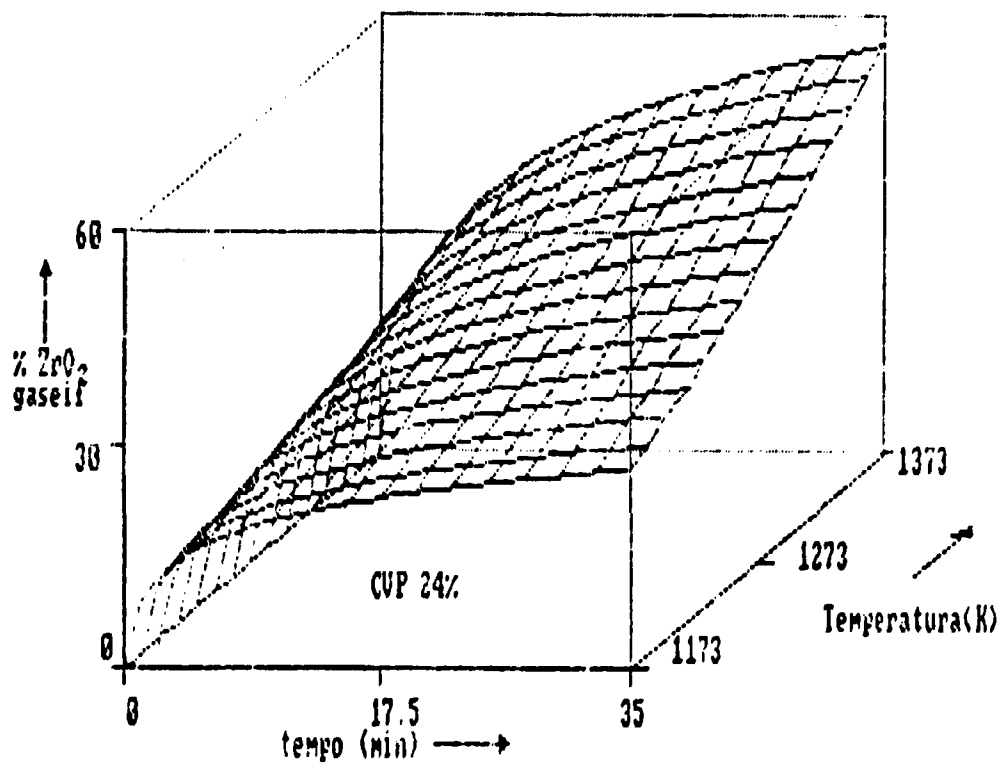


Figura 7 - Percentagem de ZrO<sub>2</sub> gasificado em função da temperatura e tempo de exposição ao

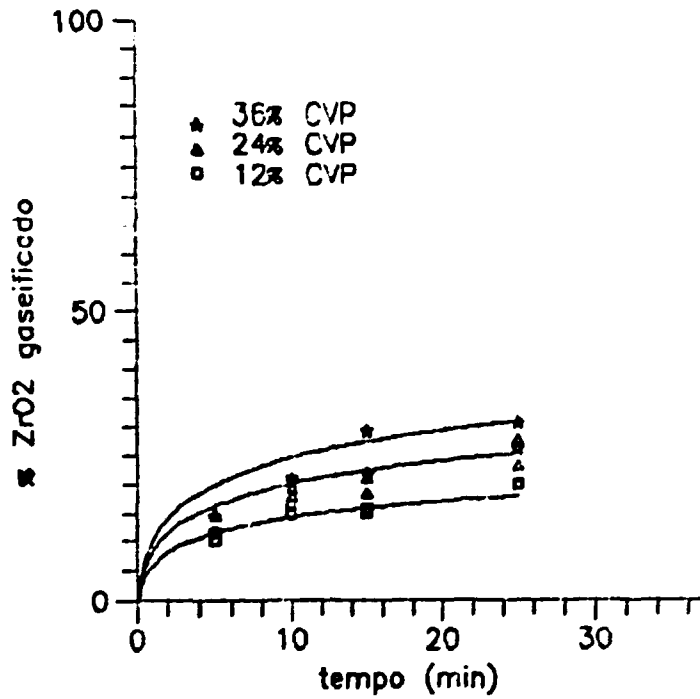


Figura 8 - Curva Cinética da Cloração da Zirconita a Temperatura de 1173 K.

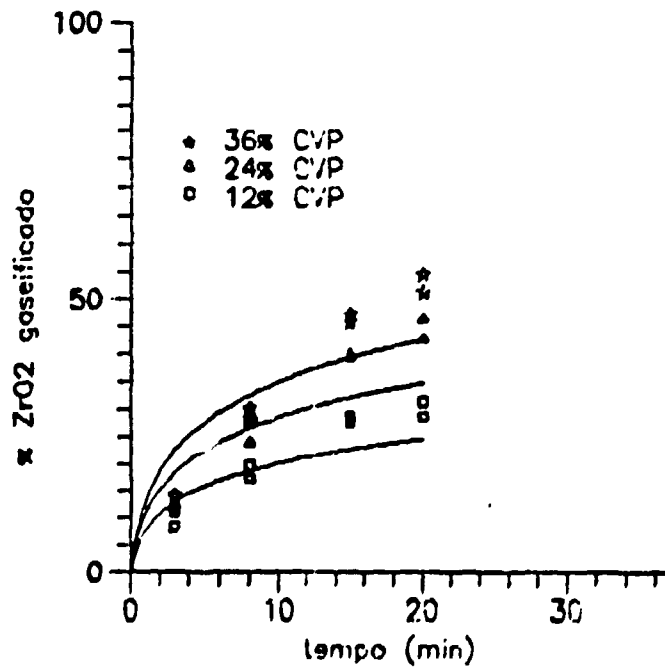


Figura 9 - Curva Cinética da Cloração da Zirconita a Temperatura de 1273 K.

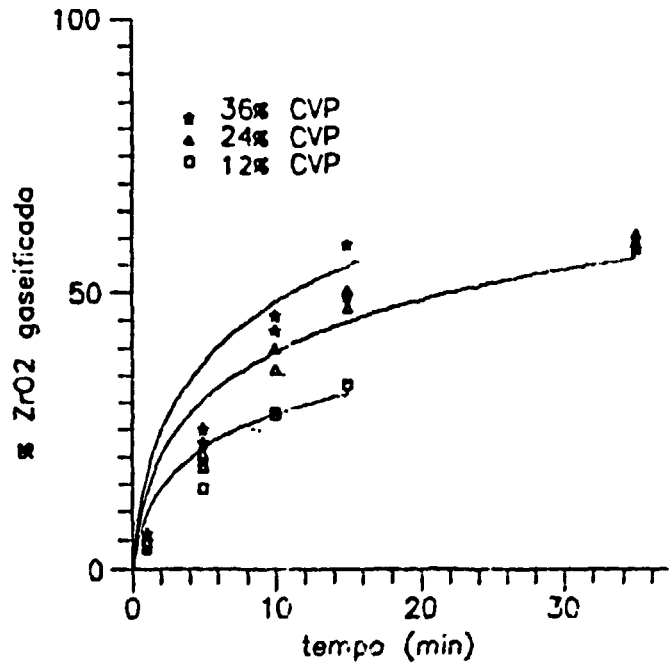


Figura 10- Curva Cinética da Cloração da Zirconita a Temperatura de 1373 K.

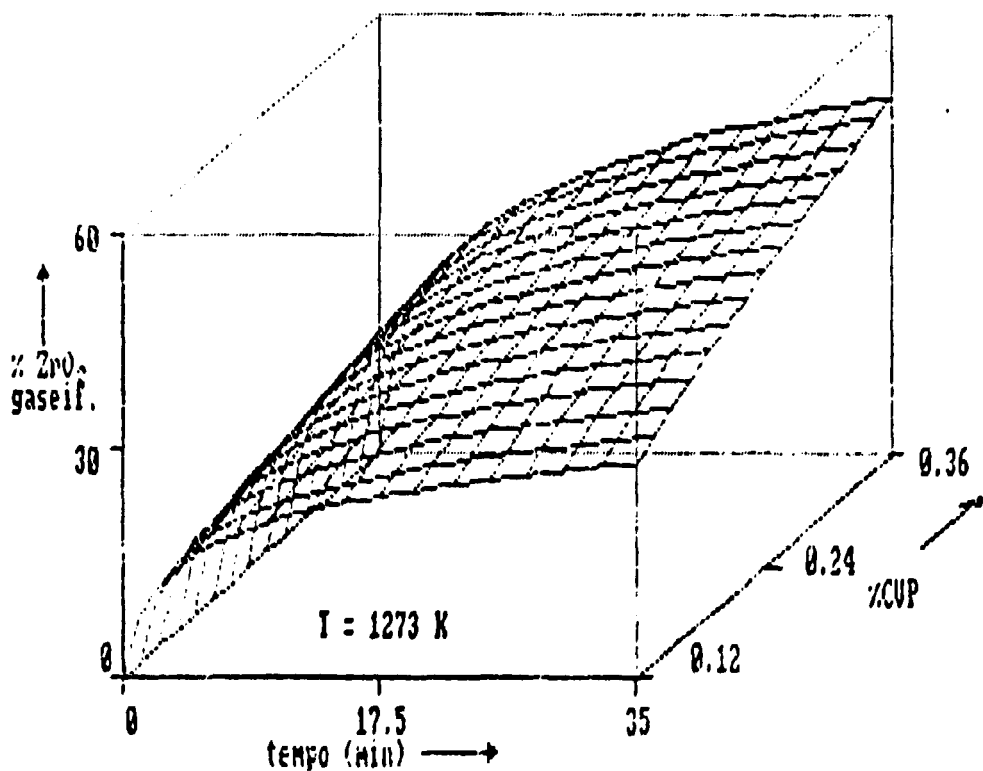


Figura 11- Percentagem de ZrO<sub>2</sub> gasificado em função da % Agente Redutor e tempo de exposição ao cloro.