

ESTUDO DO PROCESSO DE PELOTIZAÇÃO  
DO ÓXIDO DE ZIRCÔNIO E DE ZIRCONITA<sup>(1)</sup>

Emilia Satoshi Miyamaru Seo<sup>(2)</sup>

Maria Teresa Perez de Acevedo<sup>(3)</sup>

José Octavio Armani Paschoal<sup>(4)</sup>

RESUMO

O estudo do processo de obtenção de tetracloreto de zircônio, em desenvolvimento no IPEN, é dividido em duas etapas: pelletização e cloração. A etapa de pelletização é de grande importância no processo adotado por facilitar um maior contato entre as partículas e por permitir a obtenção de pelotas com uniformidade dimensional e com resistência mecânica. Neste trabalho são apresentados os resultados do estudo da pelletização do óxido de zircônio e da zirconita. A influência de algumas variáveis relacionadas ao processo e ao equipamento nas características físicas das pelotas são discutidas.

ABSTRACT

The study of the process to obtain zirconium tetrachloride under development at IPEN, can be divide into two steps: pelleting and chlorination. Pelleting is an important step in the overall process as it facilitates greater contact between the particles and permites the production of pellets with dimensional uniformity and mechanical strenght. In this paper, the results of the study of pelleting zirconium oxide and zircon sand are presented. The influence of some variables related to the process and the equipment on the physical characteristics of the pellets are discussed.

- (1) Trabalho apresentado no XIV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia.
- (2) Engenheiro Químico, M. Sc., Pesquisadora - IPEN-CNEN/SP.
- (3) Técnico Cerâmico - IPEN-CNEN/SP.
- (4) Engenheiro de Materiais, PhD, Chefe do Departamento de Metalurgia Nuclear - IPEN-CNEN/SP

## 1- INTRODUÇÃO

O processo de pelotização constitui atualmente, uma das etapas de grande importância na área de aglomeração de pós, por facilitar maior contato entre as partículas e por permitir a obtenção de pelotas com uniformidade dimensional e com resistência mecânica.

A formação de pelotas ocorre durante o movimento de rotação do prato pelotizador, onde as partículas envolvidas por um filme superficial de água vão se incorporando uma nas outras, originando núcleos que crescem continuamente até o tamanho desejado. A união das partículas é obtida pelos efeitos mecânicos de rolamento, da tensão superficial, da adição de aglomerantes, de água e de mistura seca.

De forma bastante genérica, a pelotização pode ser dividida em três etapas distintas:-

- a) preparação da matéria-prima;
- b) formação das pelotas verdes (cruas);
- c) tratamento térmico das pelotas.

No programa de obtenção de tetracloreto de zircônio ( $ZrCl_4$ ), em desenvolvimento no IPEN, a pelotização é a primeira fase deste processo. Neste estudo, as matérias primas são os aglomerados esféricos constituídos de óxido de zircônio (ou zirconita) e carbono. Estes aglomerados submetidos às temperaturas elevadas e em presença de cloro gasoso são convertidos em tetracloreto de zircônio e gases monóxido e

dióxido de carbono, como produtos da reação.

Neste caso específico as pelotas devem apresentar resistência mecânica suficiente para evitar a sua desintegração durante a operação e suportar o peso de outras pelotas no leito do reator.

Apresenta-se neste trabalho o estudo do processo de pelletização do óxido de zircônio (zircônia) e de zirconita realizado no laboratório do IPEN. Procurou-se definir os parâmetros relacionados ao equipamento que interferem na formação, na uniformidade e na resistência mecânica. Alguns destes parâmetros são:- posição e ângulo de inclinação da pá raspadora sobre o prato, ângulo de inclinação do prato pelletizador e velocidade de rotação. Estes parâmetros dependem das características físicas e químicas de cada pó, tais como forma das partículas, distribuição granulométrica, superfície específica, etc (1).

Outras variáveis como teor de água na mistura inicial, tipo e concentração de aglomerantes, tempo e temperatura de secagem e de calcinação das pelotas foram analisadas visando a obtenção de pelotas homogêneas e com resistência mecânica suficiente para a etapa subsequente do processo.

Foram realizados ensaios de caracterização física das pelotas, determinando-se a resistência à compressão, altura máxima de queda, número de quedas repetidas a 100 cm de altura, densidade real, densidade aparente e porosidade aparente.

## 2- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 2.1- Matérias Primas

As matérias primas utilizadas na pelotização foram:-

- Óxido de zircônio grau cerâmico (zircônia);
- Zirconita ( $ZrSiO_4$ );
- Grafita
- Açúcar refinado comercial;
- Melaço;
- Dextrina;
- Álcool Polivínico puro (PVOH);
- Poliacrilamida (Nalco).

A Tabela I apresenta os resultados da análise química de óxido de zircônio, da zirconita e da grafita obtidos pelas técnicas analíticas de espectrografia de emissão e fluorescência de raios X.

Os valores da área da superfície específica, do diâmetro médio das partículas e de densidade teórica do óxido de zircônio, da zirconita e da grafita são mostrados na Tabela II.

## 2.2- PROCEDIMENTO ADOTADO

O pós de óxido de zircônio cerâmico (ou minério zirconita), de grafita e aglomerante foram misturados durante 4 horas em um tambor rotativo. Após a homogeneização adicionou-se água à uma fração de mistura. A massa desta fração é determinada em função da massa total a ser pelletizada. Com as condições de operação do pelletizador já estabelecidas é introduzido no mesmo a fração da mistura umedecida e em seguida, em operação, adiciona-se o restante da mistura seca e, simultaneamente, água, obtendo-se pelotas nos diâmetros desejados.

A Figura 1 mostra o desenho esquemático do prato pelletizador utilizado em nossas experiências.

Após a etapa de pelletização as pelotas verdes foram secadas em uma estufa, entre 80 e 100°C, durante 12 horas. Em seguida foram calcinadas entre 500 e 600°C, com injeção de gás nitrogênio super seco para eliminação de materiais voláteis e estabilização. Após resfriamento em atmosfera de nitrogênio super seco as pelotas foram classificadas e analisadas.

## 3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1- Pelotização da mistura de zirconita, grafita e aglomerante.

Os testes realizados para pelletização da mistura contendo zirconita, grafita e açúcar seguiram duas etapas de

trabalho. Na primeira foram determinadas e definidas as condições de operação do prato pelletizador e na segunda foram estudados os parâmetros envolvidos no processo.

A Tabela III apresenta as diversas condições de operação pelletizador bem como os resultados obtidos.

**- Teor de água na fração inicial da mistura:**

A umidade da mistura para pelletização foi variada, testando-se teores de 9, 10 e 12% em peso de água. A fração com 9% em peso de água apresentou pouca formação de pelotas no diâmetro desejado, devido a baixa umidade e não houve recuperação de finos no final de cada operação. Adicionando-se 12% de água na fração inicial, observou-se maior dificuldade à trajetória da carga circulante e na formação da cascata no prato pelletizador. Nos testes com 10% em peso de água observou-se uma diminuição de finos na carga circulante e aumento na taxa de crescimento das pelotas, conseqüentemente a quantidade de aglomerados de tamanho menor também diminuiu.

Martins<sup>(2)</sup> observou em seu trabalho que o teor de água necessário na fração inicial para pelletizar uma mistura de hematita e bentonita estava na faixa entre 10,7 e 11,9% em peso. Uma porcentagem mais elevada de umidade no aglomerado produzia pelotas menos compactas com maior volume de vazios.

**- Tipo e Concentração de Aglomerantes:**

Utilizou-se o açúcar como aglomerante para os testes de pelletização por ser um dos ligantes de baixo custo e por aumentar a resistência mecânica das pelotas calcinadas. As

concentrações testadas foram de 5 e 10% em peso de açúcar em relação a massa de zirconita.

Os melhores resultados foram alcançados com 10% em peso de açúcar. Nestas condições foram obtidas pelotas homogêneas e com melhor controle dimensional.

Estas pelotas foram submetidas às etapas de secagem e calcinação. As condições utilizadas de secagem e calcinação foram:

tempo de secagem : 12 horas  
temperatura de secagem : 80 a 100°C.  
tempo de calcinação : 4 horas  
temperatura de calcinação: 600°C.

Após calcinação observou-se um aumento significativo na resistência mecânica das pelotas.

Para concentrações abaixo de 10% em peso de açúcar as pelotas verdes são bastante frágeis.

### 3.2- PELOTIZAÇÃO DA MISTURA DE ÓXIDO DE ZIRCÔNIO CERÂMICO, GRAFITA E AGLOMERANTE.

Os primeiros testes foram realizados utilizando-se o açúcar como aglomerante.

Após vários testes para definição das condições de operação do pelletizador verificou-se que o ângulo de inclinação ideal do prato e da pá são, respectivamente, 45° e 90°, conforme apresentado na Figura 2. A velocidade de rotação igual a 150 rpm mostrou ser a mais adequada, uma vez que o óxido

de zircônio é mais denso e houve tempo suficiente para formação de pelotas homogêneas e com boa resistência mecânica a verde.

**- Teor de água na fração inicial da mistura:**

Os testes foram realizados para os teores de 10, 12.5 e 15% em peso de água em relação à massa da mistura de  $ZrO_2$ , grafita e açúcar.

O melhor resultado foi alcançado para o teor de 12,5% de água, onde obteve-se pelotas verdes homogêneas, com alto rendimento e boa resistência mecânica.

Os testes com concentração de 10 e 15% em peso de água apresentaram resultados idênticos aos da mistura de  $ZrSiO_4$ , grafita e açúcar, com teores de água igual a 9 e 12% em peso.

**- Tipo e concentração de aglomerantes:**

A Tabela IV apresenta os tipos de aglomerantes utilizados e os resultados obtidos nestas experiências.

### 3.3- CARACTERIZAÇÃO

As pelotas calcinadas contendo  $ZrO_2$  e grafita e  $ZrSiO_4$  e grafita, além de açúcar como aglomerante, foram caracterizadas realizando-se os seguintes ensaios:

**-Determinação de densidades real, aparente e porosidade:**

Foram determinadas as densidades reais e aparentes das pelotas de  $ZrO_2$  e de  $ZrSiO_4$  de acordo com as normas ASTM 127 e ASTM B 417-82, respectivamente. A porosidade aparente foi

calculada a partir das densidades por meio da fórmula:

$$P = (1 - d_a/d_r) \times 100$$

onde: P = porosidade

$d_a$  = densidade aparente

$d_r$  = densidade real do pó de  $ZrO_2$  ou de  $ZrSiO_4$

(material da pelota moído a 100 #).

A Tabela V apresenta os valores obtidos de densidades real e aparente e porosidade à partir das pelotas de  $ZrO_2$  e de  $ZrSiO_4$ .

Comparando os resultados de densidade aparente e de porosidade verifica-se que não há diferenças consideráveis nos valores obtidos para pelotas de zircônia e zirconita.

#### **-Determinação da resistência à compressão:**

Utilizou-se uma máquina de ensaio de marca Instron com célula de carga de 500 kg e velocidade do travessão igual a 10 mm/min. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente a partir de pelotas calcinadas a 600°C. Os valores obtidos para as pelotas de  $ZrO_2$  variaram na faixa entre 9,5 e 15,5 Kg/cm<sup>2</sup> e para as pelotas de  $ZrSiO_4$  entre 32 e 67 Kg/cm<sup>2</sup>.

#### **-Determinação de altura máxima de queda:**

A altura máxima de queda determinada para o rompimento das pelotas de  $ZrO_2$  e de  $ZrSiO_4$ , variou entre 50 e 100 cm. Os testes realizados mostraram uma boa resistência à queda a altura de 100 cm para as pelotas calcinadas a temperatura de 600°C

quando comparadas àquelas calcinadas a 500°C.

**-Ensaio de resistência a queda:**

Determinou-se o número de quedas repetidas de uma altura de 100cm para rompimento das pelotas de  $ZrO_2$  estabilizadas a 500°C e a 600°C. Os melhores resultados tanto para as pelotas de  $ZrO_2$  como para as de  $ZrSiO_4$ , foram obtidos para aquelas estabilizadas a 600°C. Nesta condição, o maior número registrado para desagregação foi de 6 vezes para as pelotas de  $ZrO_2$  e de 10 vezes para as de  $ZrSiO_4$ .

#### 4- CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho pode-se concluir que, com um adequado controle das variáveis de operação do pelletizador (ângulo de inclinação do prato e da pá e velocidade de rotação) bem como de processo (teor de água e de aglomerante e temperatura e tempo de secagem e calcinação), é possível obter pelotas uniformes e com boa resistência mecânica a partir de misturas contendo zirconita ou zircônia com grafita.

Com tais parâmetros otimizados pode-se atingir rendimento da ordem de 95% durante a etapa de pelletização e a qualidade das pelotas obtidas permite a utilização destas na etapa de cloração.

## 5- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1) U. N. BHARANY, Rt; Johnson, T. L. Myron and E. A. Pelczarski, Dynamics of Pelletization p. 229-249.

2) J. MARTINS; A carga circulante em tambor de pelotização e o efeito das variáveis do processo sobre as propriedades físicas das pelotas cruas - Contribuição Técnica nº 1722. Apresentado ao XXXVII Congresso Anual da ABM; R.J. , julho de 1982.

Tabela I- Análise química de óxido de zircônio cerâmico, zirconita e grafita, utilizados na pelletização.

elementos	ZrO <sub>2</sub> cerâmico*	ZrSiO <sub>4</sub> *	Grafita*
Cd	—	—	0,5
B	< 0,4	< 30	≈ 4
P	< 40	< 1500	—
Fe	< 10	300	10.000
Cr	—	< 45	≈ 15
Ni	< 2	400	≈ 40
Mo	—	—	≈ 2
Zn	< 20	< 1500	≈ 50
Si	100	160.000	≈ 400
Al	< 20	700	≈ 180
Mn	< 1	< 15	≈ 20
Mg	< 2	450	≈ 25
Pb	< 2,5	< 45	—
Sn	< 1	< 30	—
Bi	< 2,5	< 15	—
Cu	1	< 15	—
Co	—	< 45	≈ 20
Na	< 30	—	≈ 50
Ti	500	7000	≈ 35
Hf	20.000	20.000	—
V	—	< 30	—
Ca	—	150	—

\* teor -PPM

Tabela II - Diâmetro médio das partículas, superfície específica e densidade teórica de óxido de zircônio cerâmico, de zirconita e de grafita.

características	ZrO <sub>2</sub> cerâmico	ZrSiO <sub>4</sub>	grafita
área da superfície específica (m <sup>2</sup> /g)	6,6 ± 0,1	5,9 ± 0,1	4,4 ± 0,1
densidade teórica (g/cm <sup>3</sup> )	5,60	4,60	2,25
diâmetro médio das partículas (µM)	7,41	2,43	6,8

Tabela III - Condições de operação do pelletizador para a mistura contendo zirconita e grafita.

Parâmetros	Condições Operacionais	Resultados
Ângulo de Inclinação do Prato Pelotizador	30, 45 e 60°.	- melhor resultado foi encontrado para o ângulo de 45°, com formação de pelotas verdes esféricas, homogêneas e com uniformidade dimensional.
Velocidade de rotação do prato pelotizador.	100, 150 200, 250 e 300 rpm.	- Rotações de 100 e 150 rpm: * obteve-se pelotas irregulares com baixa resistência e baixo rendimento - Rotações de 250 e 300 rpm: * as pelotas apresentaram-se regulares, baixo rendimento ocasionado pelo transbordamento das mesmas antes da formação no diâmetro desejado. - Rotação de 200 rpm: * melhor condição para obtenção de pelotas homogêneas, com boa resistência e com bom rendimento.
Ângulo de Inclinação e posição da pá raspadora sobre o prato.	Variou-se a posição da pá sobre a superfície do prato.	A Figura 2 ilustra o melhor ângulo de inclinação e a posição da pá raspadora sobre o prato.

Tabela IV - Tipos de Aglomerantes, concentração testada e resistência mecânica após calcinação.

Tipo de aglomerantes	concentração de aglomerantes(%)	Resultados após a etapa de calcinação
PVOH	1; 5 e 10	Pelotas frágeis
Nalco	1; 2,5 e 10	Pelotas frágeis
Dextrina	1; 5 e 10	Pelotas frágeis
Açúcar Refinado	5; 10 e 12,5	Pelotas com boa resistência para concentração de 12,5%
Melaço	5; 10 e 12,5	Pelotas com boa resistência para concentração de 12,5%

Tabela V - Resultados de densidade e porosidade

Pelotas	Densidade real (g.cm <sup>-3</sup> )	Densidade aparente (g.cm <sup>-3</sup> )	Porosidade (%)
ZrO <sub>2</sub> + C	4,06	1,30	28,34
ZrSiO <sub>4</sub> + C	3,23	1,20	34,0

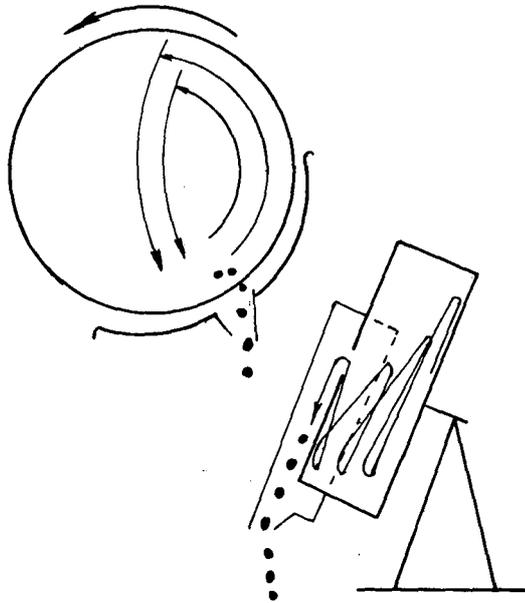


FIGURA 1 - Desenho esquemático do Prato Pelotizador.

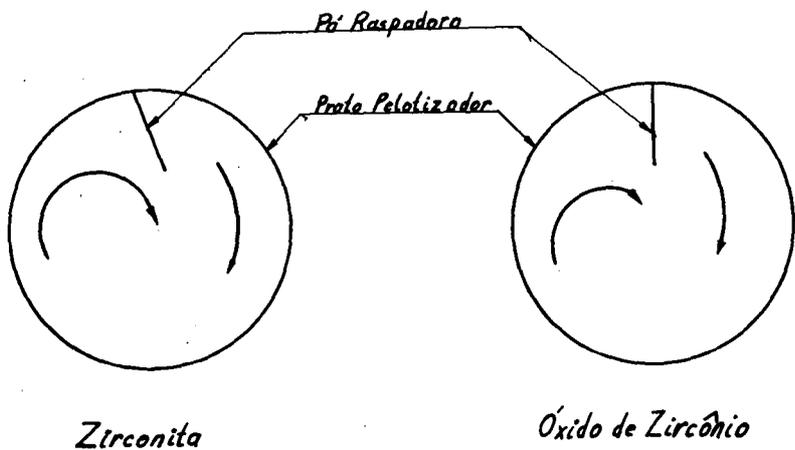


FIGURA 2 - Posição da Pã Raspadora no prato pelotizador de  $ZrSiO_4$  e  $ZrO_2$ .