

OBTENÇÃO DE TETRACLORETO DE ZIRCÔNIO PELA TÉCNICA DE CLORAÇÃO EM LEITO FLUIDIZADO

E.S.M.SEO, O.C.SOUZA, L.C.E.SILVA, M.ANDREOLI e J.O.A.PASCHOAL

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN, CP. 11049, Pinheiros, CEP. 05422-970, São Paulo-S.P.

RESUMO

No presente trabalho apresenta-se os resultados do estudo do processo de obtenção de tetracloreto de zircônio nuclear, utilizando a técnica de cloração em leito fluidizado. Foi desenvolvido um reator com um distribuidor que permitiu estabelecer um procedimento de obtenção de tetracloreto de zircônio com pureza adequada, rendimentos de reação satisfatórios e resultados reprodutíveis. Estudou-se alguns parâmetros relevantes da cinética do processo de cloração, tais como: tempo e temperatura de reação, faixa granulométrica e a velocidade mínima de fluidização das microesferas e porcentagem do agente redutor

INTRODUÇÃO

Dentre os compostos de zircônio, são reconhecidamente importantes, em termos de aplicações industriais, o óxido, o sulfato, o carbonato e o tetracloreto de zircônio. Em particular, o tetracloreto de zircônio destaca-se como insumo básico na obtenção de zircônio metálico, que devido às suas excelentes propriedades mecânicas e resistência à corrosão e baixa interação com nêutrons, é empregado como encamisante de elementos combustíveis em reatores nucleares (1). O zircônio também é utilizado em equipamentos resistentes à corrosão das indústrias químicas, em lâmpadas especiais, "flashes" fotográficos e como elemento de liga em aços especiais e ligas não ferrosas (1,2,3).

A literatura técnica mostra que, entre as diversas rotas de obtenção de cloretos metálicos, a cloração em leito fluidizado é comumente empregada industrialmente (4,5,6,7,8,9,10,11,12). As principais vantagens dessa técnica se devem a ausência quase total de gradiente de temperatura, elevadas taxas de transferência de calor, ao contato efetivo gás-sólido e alto grau de mistura dos sólidos no reator (13,14).

No presente trabalho desenvolveu-se um reator de leito fluidizado com um distribuidor de placa porosa para a realização de experiências de cloração de microesferas, contendo óxido de zircônio e carbono na forma de grafita atuando como agente redutor. Determinou-se a velocidade mínima de fluidização e a faixa granulométrica de microesferas ideais para obter uma fluidização uniforme, sem aglomeração das partículas e sem arraste de finos. Estudou-se também, alguns parâmetros relevantes como influência do tempo e de temperatura de reação e porcentagem de agente redutor sobre a cinética de cloração.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As matérias primas utilizadas no processo de cloração em leito fluidizado são constituídas de óxido de

zircônio nuclear ($Hf < 50ppm$, tamanho partícula aprox. $1,1\mu m$), grafita (94% C, tamanho partícula aprox. $6,8\mu m$) e melaço (aditivo). A partir dessas matérias primas foram preparadas microesferas em diferentes faixas granulométricas com resistência à compressão variando entre 20 e $30Kgf/cm^2$.

A unidade experimental de cloração consistiu basicamente de um reator de cloração acoplado a um forno, um sistema de alimentação de carga, um ciclone, dois condensadores e sistemas de controle e de lavagem de gases residuais. A Figura 1 mostra a unidade experimental de cloração em leito fluidizado

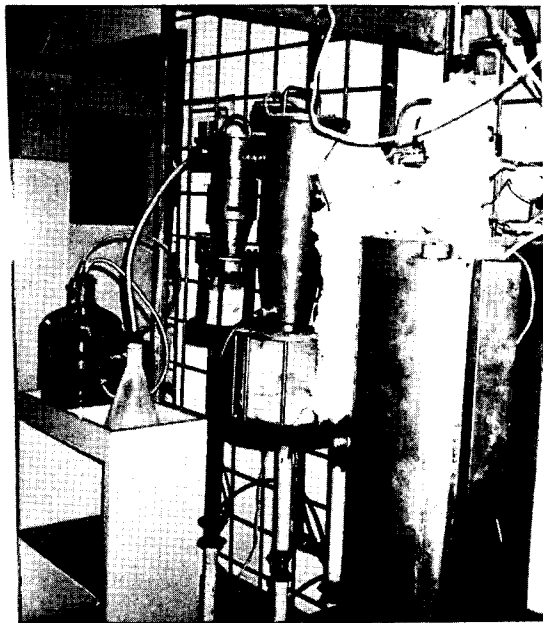


Figura 1 - Unidade experimental da cloração de ZrO_2 em leito fluidizado

O reator de cloração continha um tubo de quartzo de diâmetro interno de 45mm e comprimento de 1200mm. A placa porosa, que funciona como distribuidor do gás fluidizante, era soldada na região do tubo onde o gradiente de temperatura do forno é elevado. O gás cloro era injetado na extremidade inferior do tubo e os produtos gasosos gerados na reação retirados lateralmente. A alimentação de microesferas e medida de pressão e de temperatura de operação eram realizados na parte superior do tubo.

Para o dimensionamento do reator de cloração foram realizados vários ensaios preliminares variando o tipo de distribuidor (grafite, quartzo), tendo em vista a não ocorrência de arraste de finos, zonas estagnadas ao longo do leito e formação de bolhas, proporcionando uma fluidização isenta de canalização.

Com a placa porosa de quartzo obteve-se um leito mais uniforme e, dessa forma, determinou-se a faixa granulométrica de microesferas e a velocidade mínima de fluidização.

A metodologia adotada para os experimentos de cloração do óxido de zircônio com o gás cloro consistiu em:

- pré-aquecimento do reator de cloração e do ciclone com gás nitrogênio super seco para remoção da umidade do sistema;
- alimentação de microesferas estabilizadas com faixa granulométrica variando entre -20mesh e +65mesh;
- aquecimento do forno em atmosfera de N_2 , até atingir a temperatura de operação;
- aquecimento e manutenção da temperatura do ciclone entre 500 e 600°C para evitar a condensação do $ZrCl_4$;
- substituição do gás N_2 pelo cloro numa vazão e tempo pré-determinados;
- resfriamento do forno, após a reação, sob um fluxo de gás N_2 super seco.

Para determinar a concentração de ZrO_2 reagido, retirou-se o material restante do forno bem como do ciclone submetendo-os a lixívia, filtração e calcinação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos nos ensaios preliminares mostraram que: a) a faixa granulométrica de microesferas ótima para fluidização foi de -20mesh(0,841mm) a +65mesh(0,210mm), b) o diâmetro médio das microesferas determinado foi de 323 μ m e c) a velocidade mínima de fluidização, determinada com auxílio da Figura 2, foi de 16,96cm/s.

A partir desses resultados determinou-se a vazão do gás cloro(14) sendo igual a 5l/min, a qual foi utilizada nos experimentos de cloração.

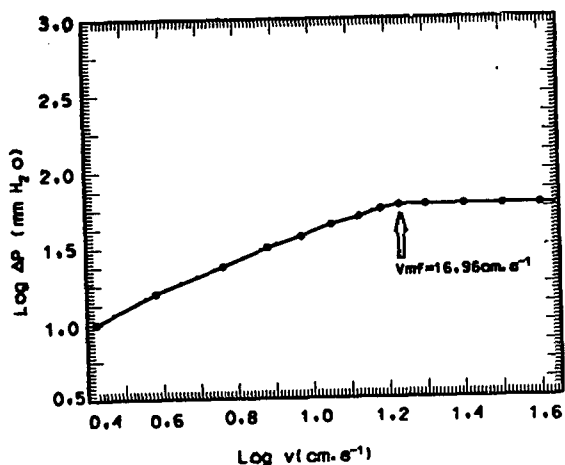


Figura 2 - Perda de carga versus velocidade do gás fluidizante

Foram avaliados alguns parâmetros considerados relevantes para o rendimento da reação de cloração do óxido de zircônio, cujos resultados são apresentados nas Figuras 3, 4 e 5. A Figura 3 ilustra a influência crescente da porcentagem do agente redutor no rendimento da reação para as temperaturas de 800, 900 e 1000°C e tempo de 7 minutos.

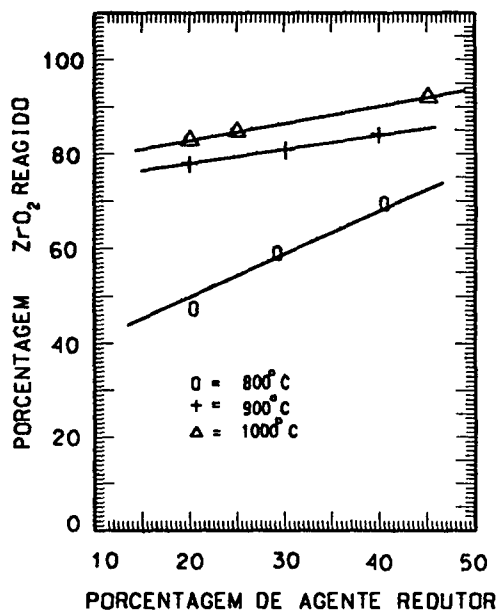


Figura 3 - Influência da porcentagem do agente redutor no rendimento da reação para tempo de 7 minutos.

Pode-se verificar nas Figuras 4 e 5 que a cinética de formação de $ZrCl_4$ é maior com o aumento de temperatura de reação. Observa-se também que a taxa de cloração do ZrO_2 diminui progressivamente acima de 5 minutos de reação.

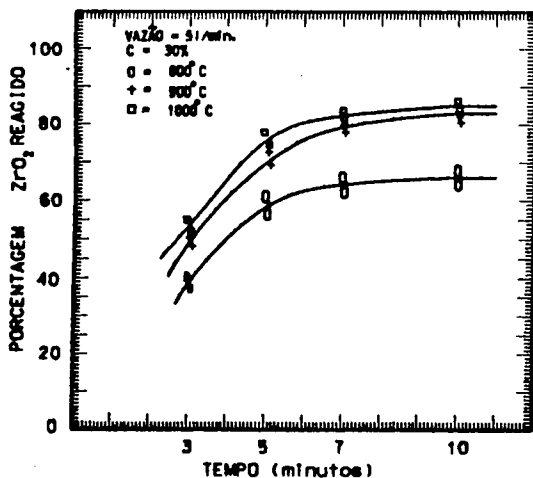


Figura 4 - Curvas cinéticas da cloração de ZrO_2 com 30% em peso de carbono

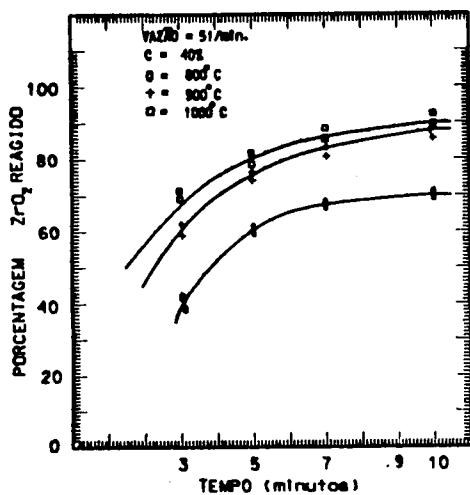


Figura 5 - Curvas cinéticas da cloração de ZrO_2 com 40% em peso de carbono

Em outro trabalho (15) verificou-se que a diminuição da taxa de cloração em reatores de leito fixo ocorre somente após 90 minutos. Isto comprova a maior efetividade da cloração em leito fluidizado.

CONCLUSÕES

- i. Com o uso da placa porosa de quartzo obteve-se uma fluidização mais eficiente, sem canalização ou presença de zonas estagnadas ao longo do leito.
- ii. A faixa granulométrica de microesferas ideal para a fluidização foi de -20mesh a +65mesh.
- iii. O rendimento da reação aumenta com o aumento da temperatura até 1000°C e com o aumento do teor de carbono até 40%.
- iv. Acima de 5 minutos de reação, a cinética de cloração começa a diminuir progressivamente.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Maria Teresa Pérez Acevedo pela preparação de microesferas e ao Edson Pereira Soares pela colaboração na realização de experiências de cloração.

REFERÊNCIAS

- [1] B. Lustman and F. Jr. Kerze, The metallurgy of zirconium. 1ª ed New York, Mc. Graw-Hill, 1955.
- [2] Mineral Facts and Problems. Bureau of Mines Bulletin nº675, 1985.
- [3] A.N. Zelikman, O.E. Krein, G.V. Samsonov, Metallurgy of rare metals. Jerusalém, IPST, 1966.
- [4] W.M. Goldberger, J.E.Jr. Hanway, B.G. Langston, The electrothermal fluidized bed. Chem. Eng. Progress. V61, (2), 63-67, 1965.
- [5] D.L. Keairns, Application of fluidized bed reactor to chlorination at high temperatures. Fluidization Technology. V2, 565-568.
- [6] A.A. Manieh and D.R. Spink, Chlorination of zircon sand. Can. Metall. Quart. V12, (3), 331-340, 1973.
- [7] A.A. Manieh, D.S. Scott, D.R. Spink, Electrothermal fluidized bed chlorination of zircon. Can. Journal of Chem. Eng. V52, 507-514, August, 1974.
- [8] K.V. Nair et alii, Chlorination of commercial molybdenite concentrate in a fluidized bed reactor. Metall. Transaction B. V18B, 445-449, June, 1987.
- [9] A.S. Athavale and V.A. Altekar, Kinetics of selective chlorination of ilmenite using hydrogen chloride in a fluidized bed. Ind. Eng. Chem. Process Develop. V10, (4), 523-530, 1971.
- [10] I.B. Ketteridge, Chlorination of ilmenite in fluidized bed. Brith Chem. Eng. V10, (7), 452-457, 1965.
- [11] R.S. Olsen and F.E. Block, The chlorination of columbite in a fluidized-bed reactor. Albany Metall. Res. Center, Bureau of Mines, Albany Oregon. V6, (5), 225-228.
- [12] A.J. Morris and R.F. Jensen, Fluidized-bed chlorination rates of Australian rutile. Metall. Transaction. V7B, 89-93, March, 1976.
- [13] R.J. Carvalho and J.C. D' Abreu, Avaliação do desempenho de um reator de leito fluidizado para estudo cinético de reação gás-sólido. Anais do 44º Congresso Anual da ABM. 567-584, 1989.
- [14] O. Levenspiel and D. Kunii, Fluidization Engineering. John Wiley, New York, 1969.
- [15] E.S.M. Seo, H. Takiishi, M. Andreoli, J.O.A. Paschoal, Estudo da cloração de óxido de zircônio. Anais do XIV Encontro de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia. VII, 666-682, Setembro, 1990.

SUMMARY

In this paper the results of a study of the process for production nuclear grade zirconium tetrachloride by fluidized bed chlorination technique are presented. A reactor with a gas distributor has been developed and this permitted to establish a procedure of zirconium tetrachloride production with adequate purity, satisfactorie efficiency of reaction and reproducible results. Some relevant parameters of the kinetics of chlorination process such as: time and temperature of reaction, size and minimum fluidizing velocity of microspheres and percentage of the reducing agent have been studied.