

PROCESSO DE PELOTIZAÇÃO DO ÓXIDO DE ZIRCÔNIO

E. G. R. Menezes, M. Andreoli, R. Chiba, E. S. M. Seo

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/CNEN-SP
Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais - CCTM
Laboratório de Cloração e Redução - Prédio 7
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 - Cidade Universitária
CEP 05508-000, São Paulo - SP
egmenezes@ipen.br

RESUMO

O processo de pelletização de pós é uma etapa importante para a obtenção do tetracloreto de zircônio por cloração em leito fixo das pelotas de óxido de zircônio. O tetracloreto de zircônio é insumo principal na fabricação de Zircaloy (liga de zircônio) utilizada na construção do elemento combustível dos reatores nucleares. O objetivo do presente trabalho é apresentar o desenvolvimento e otimização do processo de pelletização visando à obtenção de pelotas uniformes, resistentes, com dimensões e porosidades adequadas à cinética da reação de cloração. No processo de pelletização, os pós compostos por uma mistura de óxido de zircônio, agente redutor e aglomerante são alimentados no equipamento prato pelletizador, e na sequência, a mistura é submetida à granulação para a formação das pelotas. As características microestrutural e física das matérias-primas (óxido de zircônio, grafita e açúcar) são parâmetros importantes do processo, portanto caracterizadas por difratometria de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As variáveis tais como inclinação e velocidade de rotação do prato pelletizador e umidade da massa inicial são estudadas para a obtenção de pelotas com resistência mecânica desejada para alimentação no forno clorador. As pelotas verdes foram caracterizadas por DRX e MEV, e as pelotas estabilizadas foram caracterizadas por DRX, MEV, ensaio de compressão, ensaio de queda e teor de carbono. Verificou-se que o equipamento prato pelletizador com condições otimizadas permitiu a obtenção de pelotas com a resistência mecânica adequada com controle dimensional e porosidade desejável ao processo de cloração.

Palavras-chave: pelletização, óxido de zircônio, pelotas e prato pelletizador.

INTRODUÇÃO

A pelletização do óxido de zircônio é um processo importante para a obtenção do tetracloreto de zircônio e esponja de zircônio metálico, insumos necessários para a produção de *zircaloy* (liga de zircônio). Uma das aplicações do *zircaloy* é a fabricação de varetas de combustível, no elemento combustível dos reatores nucleares para a produção de energia ^(1,2).

O processo de pelletização está relacionado diretamente com a aglomeração de pós, ou seja, na conformação de pós visando à obtenção de pelotas. O princípio de funcionamento do equipamento, prato pelletizador, constitui na alimentação contínua do material em pó, processando-o para a obtenção de pelotas de tamanhos uniformes. À medida que os pós são alimentados na massa úmida inicial, os pós vão se aglomerando até se conformarem em pelotas ^(2,3).

As etapas envolvidas no processo de pelletização podem ser agrupadas em três estágios: preparação e mistura das matérias-primas, formação das pelotas verdes e tratamento térmico ^(2,3).

O aglomerante e solvente são essenciais para a aglomeração dos pós. A velocidade do prato pelletizador e a adição de água deionizada fazem com que a mistura de pós se aglomere e obtenha as pelotas. O controle do tamanho das pelotas é realizado de forma que à medida que as partículas da mistura de pós são alimentadas ao prato pelletizador, vão se envolvendo por um filme superficial de água e se incorporando uma nas outras, originando núcleos que crescem continuamente até o tamanho desejado. A rotação do prato pelletizador influencia diretamente na uniformidade e controle dimensional das pelotas, e na resistência mecânica das pelotas, para que as mesmas não se desagreguem. Após a conformação, essas pelotas são submetidas à secagem e tratamento térmico para o aumento da resistência mecânica ^(2,4).

Neste trabalho, o estudo do processo de pelletização do óxido de zircônio no prato pelletizador é possível, obtendo pelotas uniformes com resistência mecânica adequada, podendo variar as características físicas das pelotas, em porosas, densas, grandes ou pequenas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Matérias-primas

As matérias-primas utilizadas neste trabalho foram:

- Hidróxido de Zircônio (grau cerâmico);
- Óxido de Zircônio (grau cerâmico);
- Grafita (comercial);
- Açúcar Refinado (comercial);
- Água Deionizada.

Obtenção do óxido de zircônio

O óxido de zircônio grau cerâmico foi obtido por calcinação do hidróxido de zircônio grau cerâmico proveniente da Usina do Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo - CTMSP/ARAMAR. A calcinação foi realizada no forno mufla microprocessado (marca Quimis, modelo Q318M24), com as condições adotadas a dois patamares de temperaturas a 420 °C e 900 °C, ambas por 4 horas.

Obtenção das pelotas verdes e estabilizadas

A composição da mistura de pós é constituída de matérias-primas com 77,7% em massa de óxido de zircônio, 9,8% em massa de grafita e 12,5% em massa de açúcar. Em seguida, as matérias-primas previamente secas por 24 horas em estufa (marca Fanem, modelo 515), foram homogeneizadas em um virador de potes (marca Astecma, modelo VMP.1-Renard) por um tempo de 2 horas.

Na sequência, a mistura de pós foi alimentada ao prato pelletizador (marca Eirich, modelo TR04). Os parâmetros no equipamento prato pelletizador como a inclinação do prato e a posição da pá raspadora foram ambos posicionados em ângulo de 45° para a conformação das pelotas ⁽²⁾. A seguinte sequência das etapas de granulação no prato pelletizador para a conformação da mistura de pós é apresentada na Figura 1.

A quantidade inicial para a conformação das pelotas foram de 100 g da mistura com a adição de água deionizada para a obtenção da mistura úmida,

seguida a rotação do prato pelletizador a 31,2 rpm e na sequência com aumento gradativo de até 52 rpm.

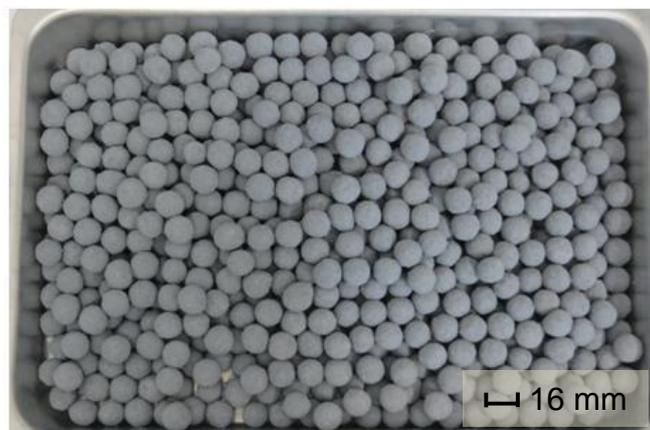


Fonte: Laboratório de cloração e redução do IPEN-CCTM-P7.

Figura 1 - Etapas de granulação no prato pelletizador.

Na mistura úmida foram adicionadas alternadamente mistura seca e água deionizada. A água deionizada pulverizada tem a função de aglomerar as partículas sólidas da mistura, formando núcleos que crescem com a adição da mistura seca.

As pelotas verdes conformadas no tamanho desejado foram descarregadas e classificadas por peneiras na faixa de tamanho de 9,52mm a 15,9mm, observada na Figura 2.



Fonte: Laboratório de cloração e redução do IPEN-CCTM-P7.

Figura 2 - Pelotas verdes.

As pelotas verdes conformadas no tamanho desejado foram submetidas para a etapa de secagem a temperatura de 80°C durante 24 horas em estufa. Após esta etapa, as pelotas verdes foram submetidas ao processo de estabilização. Neste processo, as pelotas verdes foram estabilizadas a temperatura de 500 °C por 4 horas em atmosfera de gás nitrogênio 5.0 (99,999 % de pureza, marca AIRLIQUIDE).

Caracterizações das matérias-primas, pelotas verdes e estabilizadas

As matérias-primas foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV), as pelotas verdes por DRX e MEV, e as pelotas estabilizadas foram caracterizadas por DRX, MEV, ensaio de compressão, ensaio de queda e teor de carbono.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas de raios X das matérias-primas estão apresentados nas Figuras 3, 4 e 5 para o óxido de zircônio, grafita e açúcar, respectivamente. Nos difratogramas foram possíveis as identificações das estruturas cristalinas, conforme o programa *Crystallographica Search Match* (CSM) utilizado como referência para a identificação dos picos correspondentes para cada material. Para o óxido de zircônio foi identificada as estruturas cristalinas tetragonal (PDF N°50-1089) e monoclinico (PDF N°37-1484), para a grafita estrutura cristalina hexagonal (PDF N°41-1487) e para o açúcar estrutura cristalina monoclinico (PDF N°24-1977).

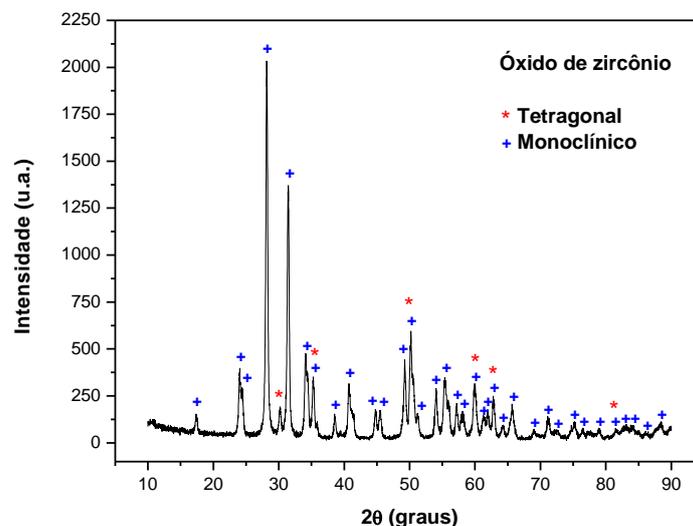


Figura 3 - Difratograma do óxido de zircônio calcinado a 900 °C por 4 horas.

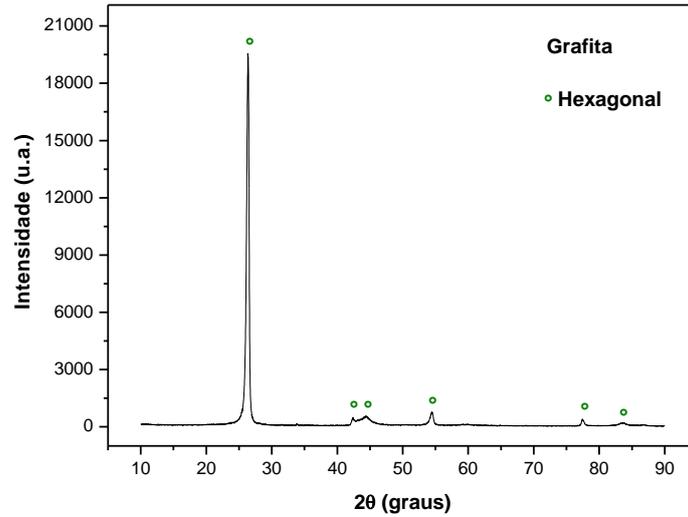


Figura 4 - Difratoograma do agente redutor grafita.

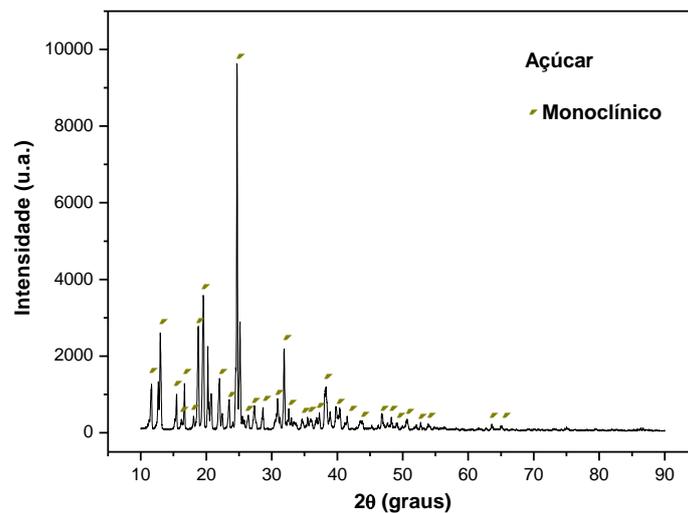
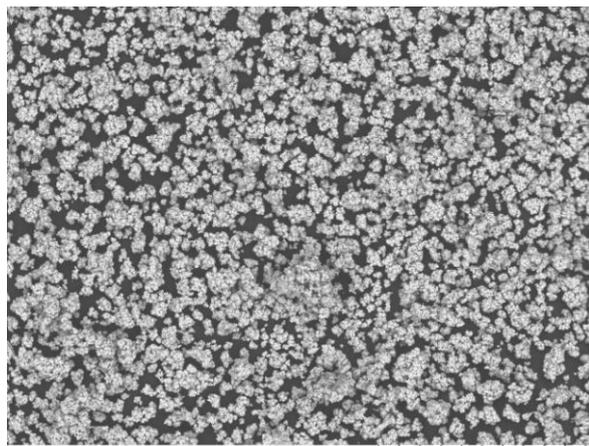
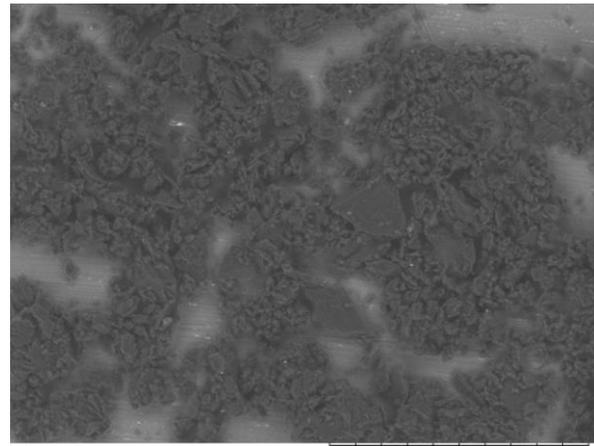


Figura 5 - Difratoograma do aglomerante açúcar.

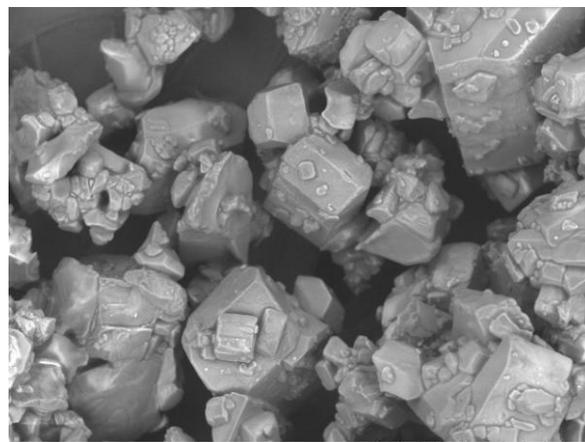
As partículas dos pós de óxido de zircônio, da grafita e de açúcar foram observadas em microscópio eletrônico de varredura, cujas apresentam na forma de aglomerados. Observou-se que os tamanhos das partículas para o óxido de zircônio e grafita são inferiores a 20 μm , menores se comparados com o açúcar, que apresenta o tamanho inferior a 200 μm . A Figura 6 mostra as microfotografias dos pós do óxido de zircônio(a), grafita(b) e açúcar(c). Em particular, a morfologia das partículas do açúcar não é esférica.



(a)



(b)



(c)

Figura 6 - Micrografias dos pós do óxido de zircônio(a), da grafita(b) e do açúcar(c).

O difratograma de raios X da pelota verde é apresentado na Figura 7, sendo identificados no difratograma, os picos correspondentes para cada material e suas estruturas cristalinas, conforme o programa CSM. Na pelota verde foi identificada a presença do óxido de zircônio com as estruturas cristalinas tetragonal (PDF N°50-1089) e monoclinico (PDF N°37-1484), e grafita com estrutura cristalina hexagonal (PDF N°41-1487). A presença do açúcar não foi identificada no difratograma, devido o açúcar não estar na forma cristalina após a conformação das pelotas verdes, sendo dissolvida pela água durante o processo de pelotização.

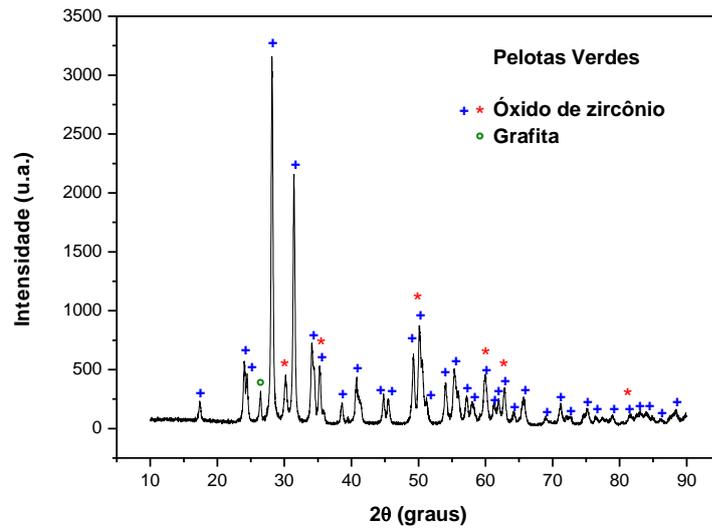


Figura 7 - Difratoograma da pelota verde.

As micrografias da pelota a verde são observadas na Figura 8. A Figura 8 (a) mostra o lado externo da pelota verde e a Figura 8 (b) o lado interno após pelota verde fraturada.

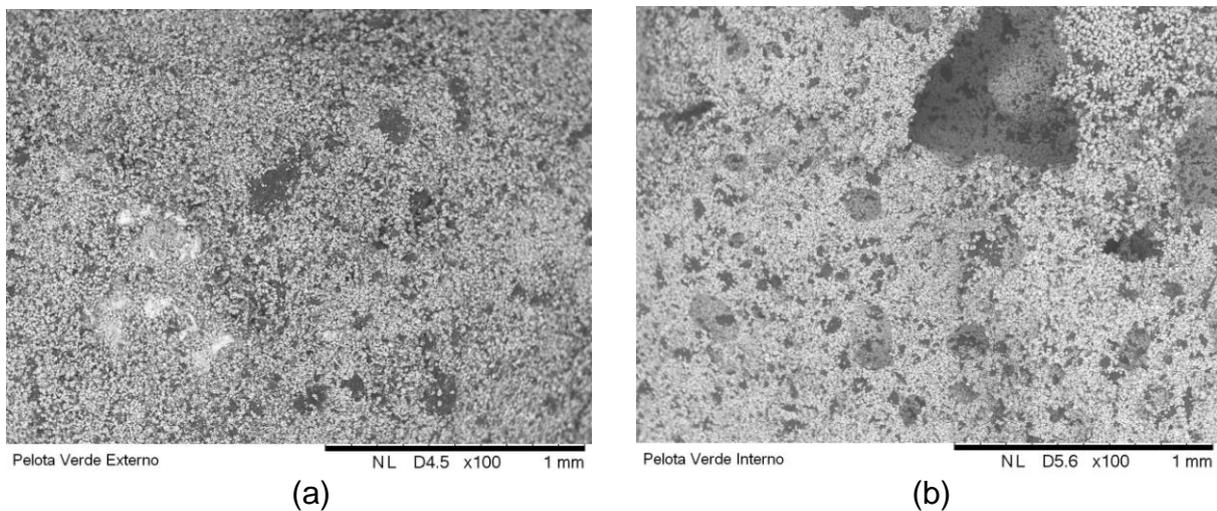


Figura 8 - Micrografias da pelota verde do lado externo (a) e interno (b).

As pelotas verdes conformadas com o equipamento prato pelotizador apresentam uma distribuição homogênea de partículas de óxido de zircônio e a grafita e a presença de poros abertos são observadas.

O difratograma da pelota estabilizada é apresentado na Figura 9. Os picos correspondentes para cada material e suas estruturas cristalinas, foram identificadas

pelo programa CSM. Na pelota estabilizada foi identificada também a presença do óxido de zircônio com as estruturas cristalinas tetragonal (PDF N°50-1089) e monoclinico (PDF N°37-1484), e grafita com estrutura cristalina hexagonal (PDF N°41-1487). A presença de grafita na pelota estabilizada é fundamental, verificando que o processo de estabilização foi eficiente.

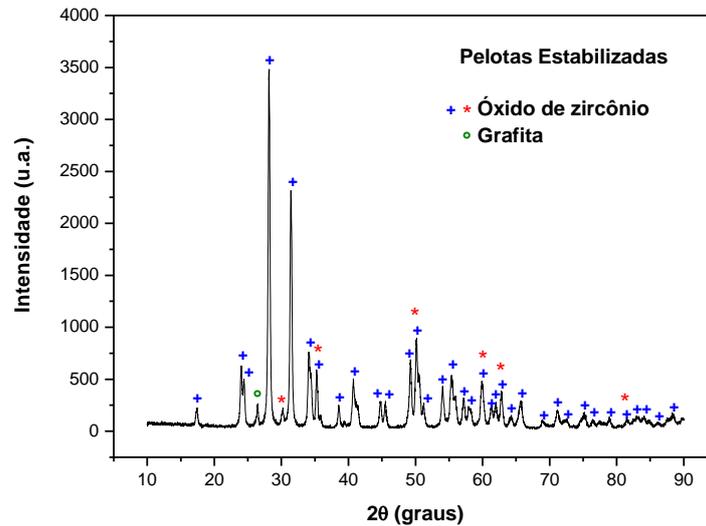


Figura 9 - Difratograma da pelota estabilizada.

As micrografias da pelota estabilizada são observadas na Figura 10.

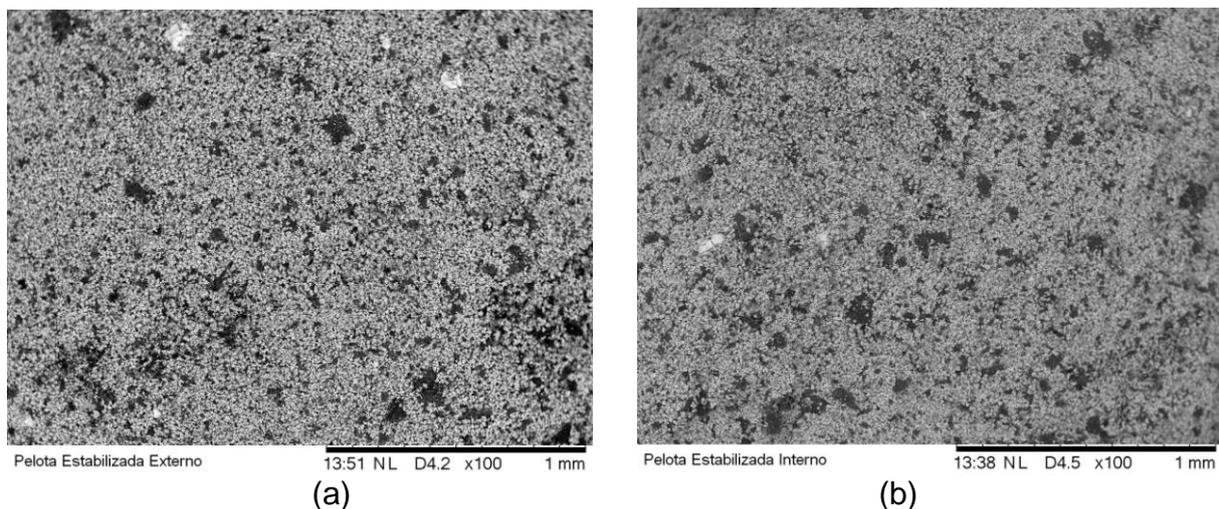


Figura 10 - Micrografias da pelota estabilizada do lado externo (a) e interno (b).

A Figura 10 (a) mostra o lado externo da pelota estabilizada e a Figura 8 (b) o lado interno após pelota estabilizada fraturada. A presença de poros abertos pode

ser observada para as pelotas estabilizadas, fundamental para permeabilidade de gás cloro no processo de cloração.

O ensaio de queda das pelotas estabilizadas foi realizado caindo diretamente em uma grelha de grafite a altura em torno de 80 cm, visando avaliar a fratura das mesmas e entupimento da grelha. E, o resultado do ensaio de compressão das pelotas estabilizadas na faixa de 9,52mm a 15,9mm, o valor foi de 3,526 Kgf de compressão. Em ambos os ensaios, mostraram que as pelotas estabilizadas são suficientes resistentes para suportar o leito fixo de pelotas e bem como a alimentação das mesmas no processo de cloração.

Verificou-se também a quantidade de carbono presente nas pelotas estabilizadas, fundamental para a cinética da reação de cloração. O valor obtido foi de 14,60% em massa, superior ao valor estequiométrico necessário para ocorrência da reação de cloração. O aumento da massa de carbono presente na pelota se deve ao carbono residual do açúcar utilizado como aglomerante.

CONCLUSÃO

As seguintes conclusões podem ser estabelecidas:

- As morfologias das partículas dos pós de óxido de zircônio, grafita e açúcar são adequadas à conformação em pelotas esféricas de diferentes tamanhos, utilizando o prato pelotizador;
- A vazão de gás nitrogênio na estabilização de pelotas foi suficiente para que não haja volatilização do carbono para a atmosfera, sem a alteração das estruturas cristalinas do óxido de zircônio e da grafita, após a estabilização;
- O ensaio de compressão apresentou valor de força de 3,526 Kgf para pelotas na faixa de 9,52mm a 15,9mm de tamanho e o ensaio de queda a 80 cm de altura das pelotas estabilizadas resistiram ao impacto;
- As condições operacionais do prato pelotizador adotadas no presente trabalho permitiram obter a conformação de pelotas uniformes, porosas e resistentes, características estas, necessárias para os próximos processos, para a produção de tetracloreto de zircônio e esponja de zircônio metálico.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, a FAPESP e a FINEP pelo apoio financeiro e ao CCTM-IPEN (Luis G. Martinez, Mariano Castagnet, Rene R. de Oliveira e Sergio Ciampolini N. de Lima) pelo auxílio e colaboração na obtenção de dados contidos neste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) INDÚSTRIAS NUCLEARES DO BRASIL – INB. Disponível em: <<http://www.inb.gov.br>> Acesso em: 26 mar. 2013.
- (2) SEO, E.S.M.; PASCHOAL, J.O.A.; ACEVEDO, M.T.P. Estudo do processo de pelotização do óxido de zircônio e da zirconita. Publicação IPEN 325, 1990.
- (3) GARCIA, L.F.S. Processos de Pelotização. Metalurgia, v.23, nº120, 1967.
- (4) PRICE, E. W. Porosidade de pelotas de minério de ferro. Metalurgia, v.23, nº120, 1967.

PELLETIZING PROCESS OF ZIRCONIUM OXIDE

ABSTRACT

The powders pelletizing process is an important step for obtaining zirconium tetrachloride by chlorination in fixed bed of zirconium oxide pellets. The zirconium tetrachloride is the main raw material in the manufacture of zircaloy (zirconium alloy) used in the construction of the fuel element of nuclear reactors. The aim of this paper is present the development and optimization of the pelletizing process in order to obtain resistant, uniform pellets, with appropriate dimensions and porosities to the chlorination reaction kinetics. In the pelletizing process, the powders consist of a mixture of zirconium oxide, agglomerant and reducing agent are fed into the plate pelletizer equipment, and following, the mixture is subjected to granulation for the formation of pellets. The microstructural and physical characteristics of the raw materials (zirconium oxide, graphite and sugar) are important parameters of the process, therefore characterized by X-ray diffractometry (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). Variables such as rotational speed and inclination of the

plate pelletizer and initial weight humidity are studied for obtaining pellets with desired mechanical strength for feeding in the furnace chlorinator. The green pellets were characterized by XRD and SEM, and stabilized pellets were characterized by XRD, SEM, compression test, shatter test and carbon content. The plate pelletizer equipment with optimized conditions allowed the obtaining of pellets with adequate mechanical resistance with desired dimensional control and porosity to the chlorination process.

Key-words: pelletizing, zirconium oxide, pellets and plate pelletizer.