

REDUÇÃO DE TETRAKLORETO DE ZIRCÔNIO POR MAGNÉSIO (1)

Deives Monzani (2)

José Octavio Armani Paschoal (3)



RESUMO

Descreve-se o trabalho desenvolvido no IPEN/CNEN/SP visando a obtenção de zircônio metálico na forma de esponja.

Foi adotado, basicamente, o processo Kroll de redução magnesiotérmica do tetracloreto de zircônio ($ZrCl_4$).

Apresenta-se os equipamentos, resultados obtidos e produto final para escala de 2Kg/batelada.

Os resultados serão utilizados no projeto de uma usina piloto de produção de zircônio metálico.

ABSTRACT

This paper describes developmental work related to the production of metallic zirconium sponge at IPEN/CNEN/SP.

Basically, the Kroll process of magnesiothermic reduction of zirconium tetrachloride has been adopted.

The equipment used and the results obtained to produce 2Kg/batch has been presented.

The results will be used in the design of the pilot plant for the production of metallic zirconium.

- (1) Trabalho a ser apresentado no 43º Congresso anual da ABM - Belo Horizonte, MG de 18 a 20 de Outubro. *ano? 4988*
- (2) Engº Metalurgista - Deptº de Metalurgia Nuclear IPEN/CNEN/SP.
- (3) Dr. em Engenharia - Chefe do Deptº de Metalurgia Nuclear - IPEN/CNEN/SP.

1. INTRODUÇÃO:

O zircônio é utilizado como encamisante de elementos combustíveis na maioria dos reatores nucleares de potência em operação no mundo atualmente (1).

Seu emprego na área nuclear, que representa aproximadamente 75% do consumo mundial, prende-se ao fato de que o zircônio apresenta um conjunto de propriedades adequadas a essa finalidade, dentre as quais destaca-se a baixa seção de choque de absorção de neutrons (0,19 barn), a resistência à corrosão e as propriedades mecânicas (2). Para esta aplicação utiliza-se ligas de zircônio comercialmente conhecidas como "Zircaloy", cujos elementos de liga principais são: estanho, ferro e cromo (3).

Além dessa aplicação, o zircônio também encontra utilização em equipamentos resistentes à corrosão da indústria química, em lâmpadas especiais, "flash" fotográficos e como elemento de liga em aços especiais e ligas não ferrosas (2, 4, 5).

O zircônio é um metal que apresenta propriedades que dificultam a sua obtenção. A principal delas é a sua extrema reatividade em relação aos gases da atmosfera, associada ao fato dele tornar-se frágil quando o teor desses gases ultrapassa um determinado limite (~50ppm p/N₂ e 800ppm p/O₂). Desta forma, apesar de ter sido descoberto em 1824, a obtenção do metal dúctil deu-se apenas em 1914 e a produção em escala industrial por volta de 1950, utilizando um processo desenvolvido por W.J.Kroll, No Bureau of Mines (Oregon USA)

Ainda hoje, o processo Kroll é o único utilizado na produção de zircônio metálico em escala industrial, razão pela qual foi o escolhido para o projeto.

2. DESCRIÇÃO DO PROCESSO:

O processo Kroll para produção de zircônio consiste basicamente na redução do tetracloreto de zircônio (ZrCl₄),

com magnésio fundido, em uma atmosfera de gás inerte.

A principal característica desse processo é que apenas o vapor do tetracloreto entra em contato com o agente redutor. Dessa forma, evita-se a contaminação do metal por gases, que certamente ocorreria se o $ZrCl_4$ fosse misturado diretamente. Essa contaminação é explicada pela hidrólise que o $ZrCl_4$ sofre em contato com o ar, que é praticamente inevitável.

Na concepção adotada no presente trabalho, o processo é dividido em três etapas: purificação; redução e destilação, descritas a seguir.

Foi utilizado tetracloreto de zircônio importado dos EUA. e magnésio metálico nacional. Utilizou-se também tetracloreto de zircônio produzido no IPEN-CNEN/SP em algumas corridas.

- PURIFICAÇÃO

O tetracloreto de zircônio, proveniente da etapa anterior (*cloração*), é um pó de baixa densidade e com algumas impurezas.

O objetivo dessa etapa, que é realizada no forno mostrado na figura 1, (6, 7) é purificar o material e promover a sua densificação.

Esse procedimento, além de melhorar as características do produto final, torna mais fácil o controle das etapas posteriores e possibilita um melhor aproveitamento do forno, uma vez que permite um carregamento maior.

Na operação de purificação, o tetracloreto bruto é carregado em um cadinho de aço inoxidável e colocado no fundo de uma retorta também de aço inoxidável. Faz-se então um pré-aquecimento e com auxílio de uma bomba de vácuo, elimina-se as impurezas mais voláteis (B, Si, etc.). Em seguida, aumenta-se a temperatura do forno, de forma que ocorra a sublimação do $ZrCl_4$ e condensação em uma serpentina refrigerada com água.

- REDUÇÃO

A etapa de redução propriamente dita, é feita no mesmo forno da purificação, (*figura 1*), utilizando-se 03 zonas de aquecimento independentes.

Na retorta de redução são colocados o magnésio na zona inferior e o tetracloreto purificado na zona do meio, em cadinhos de aço inoxidável, separados por uma chicana.

Após a retirada do ar da retorta, injeta-se argônio e inicia-se o aquecimento, a fim de fundir o magnésio metálico e criar uma atmosfera rica em $ZrCl_4$.

A operação do forno é a parte mais crítica de todo processo. Como a reação entre o Mg e o $ZrCl_4$ é exotérmica, o aumento da velocidade da reação pode levar a temperatura do cadinho acima de $934^\circ C$, que é a temperatura eutética entre Fe e Zr.

Além disso, o aumento de temperatura pode causar uma maior sublimação de $ZrCl_4$, aumentando ainda mais a velocidade da reação. Esse efeito pode provocar uma reação explosiva.

A velocidade da reação depende fortemente da concentração de $ZrCl_4$ na atmosfera do forno. Assim, o controle é feito através do aquecimento das 03 zonas; pela taxa de condensação na serpentina e em último caso pela válvula de segurança.

Atuando com esses mecanismos é possível controlar a taxa de sublimação de $ZrCl_4$ e manter a reação com o Mg líquido com uma velocidade adequada. A reação é dada pela seguinte equação:



No final da reação, o zircônio metálico resultante fica nas paredes do cadinho, superposto pelo $MgCl_2$ e pelo magnésio metálico (*figura 2*).

- DESTILAÇÃO

Esta etapa visa separar os produtos da reação e o excesso de magnésio. Ela é feita em um forno elétrico (*Figura 3*), colocando-se o cadinho de redução invertido em uma retorta e aquecendo-se apenas a zona do cadinho, afim de fundir o $MgCl_2$ e o Mg , que escoam para o cadinho coletor. Esta operação tem de ser feita em alto vácuo, pois caso contrário, haveria contaminação excessiva por gases.

Separados o $MgCl_2$ e o Mg , resta no cadinho de redução o zircônio metálico na forma de esponja.

3. RESULTADOS OBTIDOS E CONCLUSÕES

O principal resultado obtido neste trabalho foi a definição de parâmetros de processo que permitiram estabelecer um procedimento através do qual pode-se obter esponja de zircônio metálico com pureza adequada, rendimentos satisfatórios e resultados reprodutivos.

As características do processo e das matérias primas empregadas podem dificultar a realização das experiências necessárias para o ajuste dos parâmetros. Em relação as matérias primas, temos o problema da hidrólise do tetracloreto de zircônio, que o torna extremamente corrosivo e de difícil manuseio, somado ao do magnésio metálico, que apresenta alta pressão de vapor e extrema reatividade com oxigênio da atmosfera à altas temperaturas. Quanto ao processo, a principal dificuldade está no fato de ser um processo fechado, que utiliza vácuo e que exige um rígido controle durante todo o período de operação.

O estudo dos parâmetros para cada etapa consistiu resumidamente em:

- . Projeto adequado do forno, da retora e dos componentes internos.
- . Tipo, quantidade e arranjo da carga.

- . Controle da pressão e temperatura de trabalho nas diferentes fases de cada etapa.

Em uma corrida típica, são carregados 5,0Kg de $ZrCl_4$ e 1,1Kg de Mg, obtendo-se aproximadamente 1,6Kg de esponja de zircônio metálico após a destilação, (*Figura 4*) o que corresponde à uma recuperação de 82%.

A denominação de esponja deve-se ao aspecto que o metal apresenta como consequência do processo de redução e pode ser melhor visualizado na figura 5.

As impurezas metálicas foram analisadas por microsonda eletrônica e fluorescência de raio-x e os gases por romatografia. Os resultados obtidos estão todos abaixo da especificação da ASTM - B 349-67.

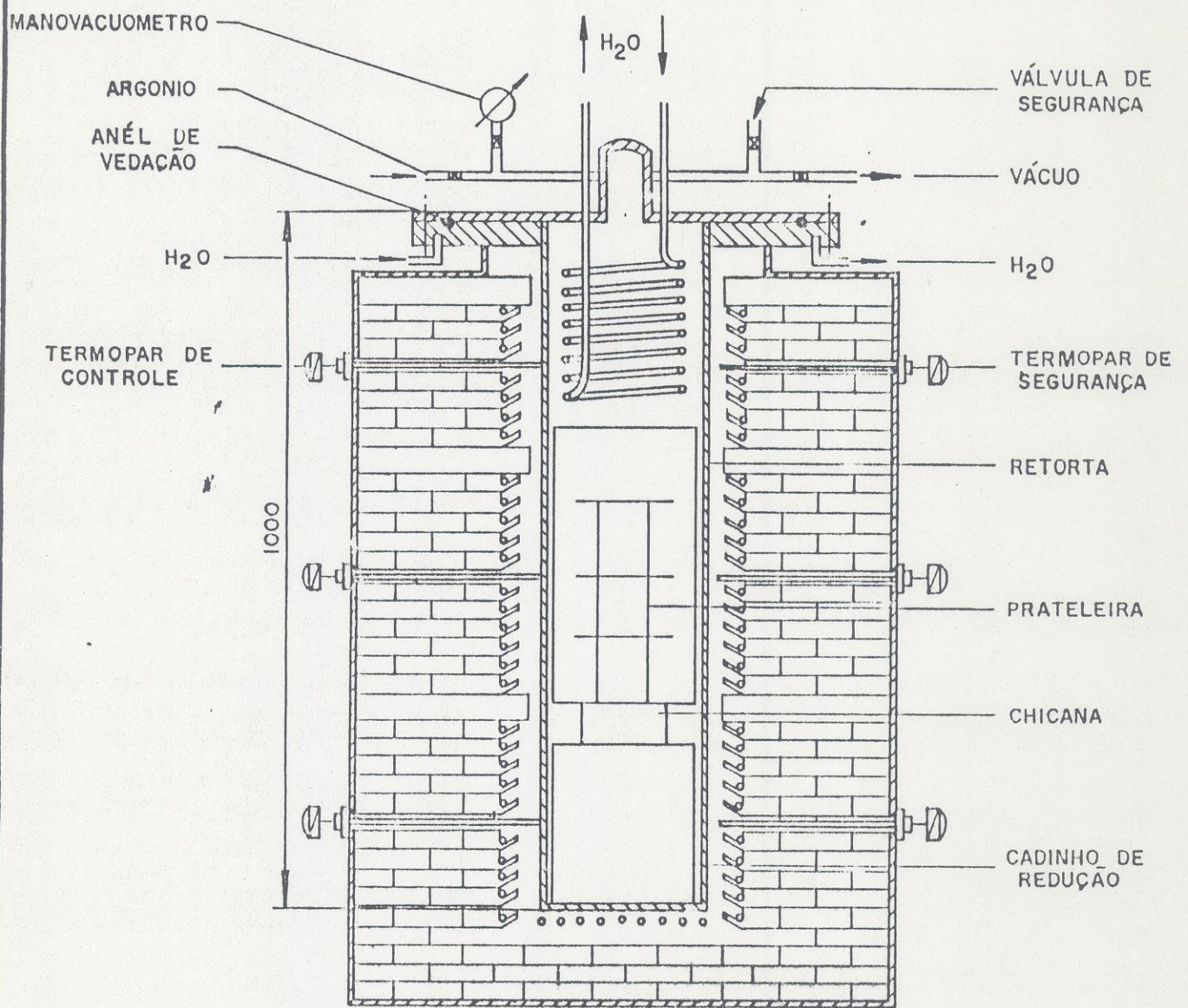
Os parâmetros obtidos e a experiência adquirida no deseenvolvimento desse trabalho estão sendo utilizados para o projeto de uma usina piloto de produção de zircônio metálico.

- AGRADECIMENTOS

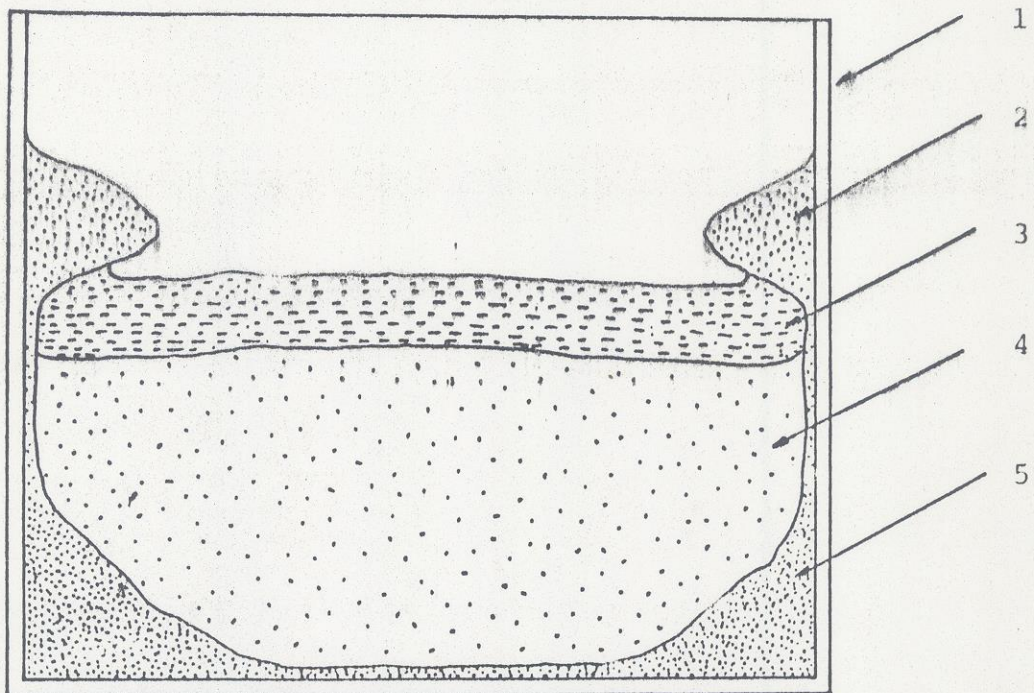
Os autores agradecem aos mestres Ana Lúcia Godoy; Os car V. Bustillos; Rejane A. Nogueira e Vera Lúcia R. Salva dor, pela execução das análises e aos técnicos Edson Pereira Soares e Luis Carlos E. da Silva, pelo auxílio na realização das experiências.

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Frost, B.R.T. - Nuclear fuel elements. Design, fabrication and performance - Oxford, Pergamon, 1982.
- [2] Lustman, B.; Kerze Jr., F. - The Metallurgy of Zirconium - 1.ed. New York, Mc Graw-Hill, 1955.
- [3] Herenguel, J. - Metalurgia Especial - 1.ed. Bilbao, Urmo, 1976.
- [4] Mineral Facts and Problems - Bureau of Mines Bulletin - nº 675, - 1985.
- [5] Zelekman, A.N.; Krein, O.E.; - Samsonov, G.V. - Metallurgy of Rare Metals, - Jerusalem, IPST, 1966.
- [6] Babu, R.S.; Chentamani, P.L.; Subramanyan, R.B. - Studies on the production of nuclear grade zirconium Sponge from pure zirconium oxide. - Bombay, 1969 (BARC - 427).
- [7] Chintamani, P.L.; Subramanyan, R.B.; Sundaram, C.V. - Further studies on the pilot plant production of reactor grade zirconium sponge. Bombay, 1972 (BARC - 607).

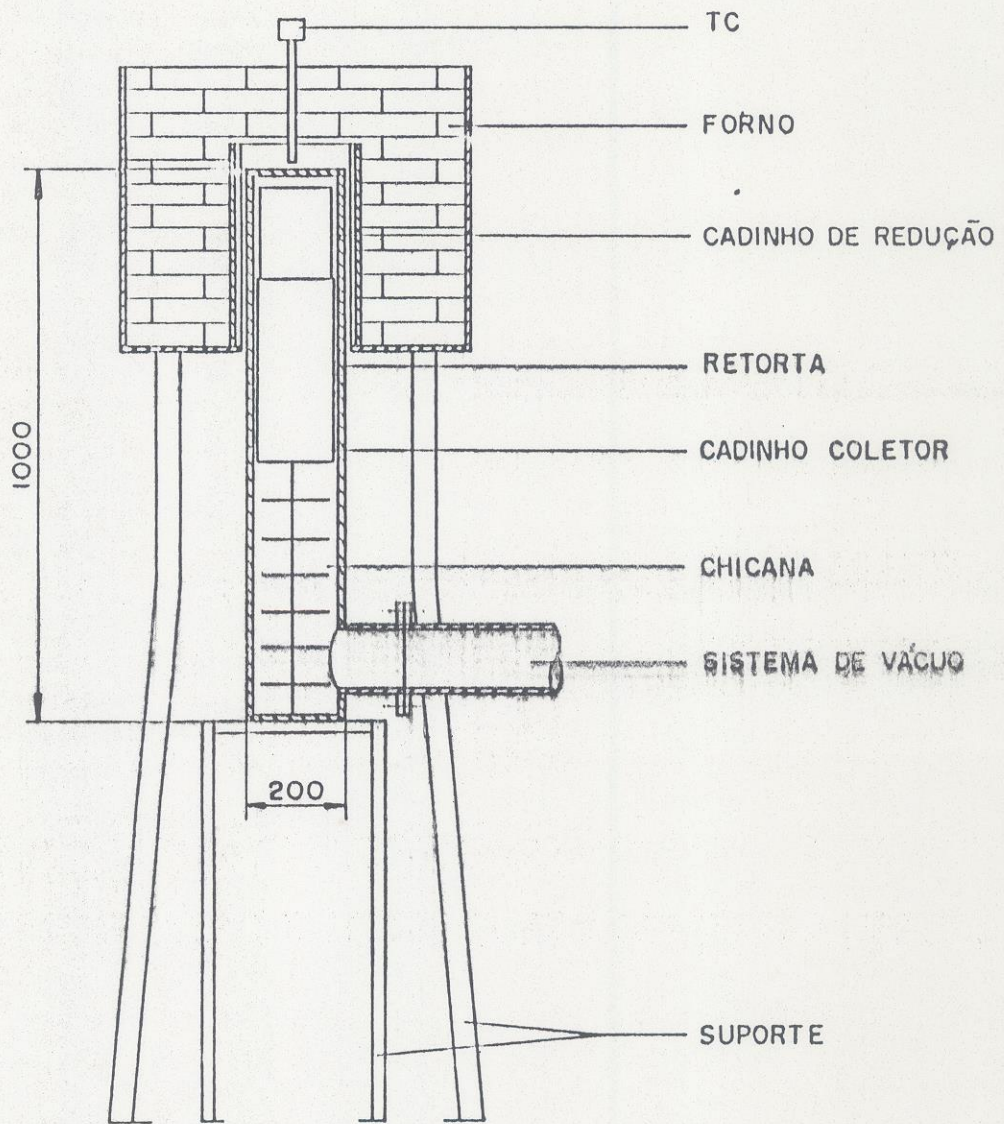


FORNO DE PURIFICAÇÃO / REDUÇÃO
FIGURA-1



- 1 - CADINHO DE REDUÇÃO
- 2 - ZIRCÔNIO ESPONJA DE BAIXA DENSIDADE
- 3 - MAGNÉSIO
- 4 - CLORETO DE MAGNÉSIO
- 5 - ZIRCÔNIO ESPONJA DE ALTA DENSIDADE

FIGURA 2 - CORTE DE UM CADINHO DE REDUÇÃO



FORNO DE DESTILAÇÃO
 FIGURA- 3



FIGURA 4 - CADINHO DE REDUÇÃO APÓS A DESTILAÇÃO

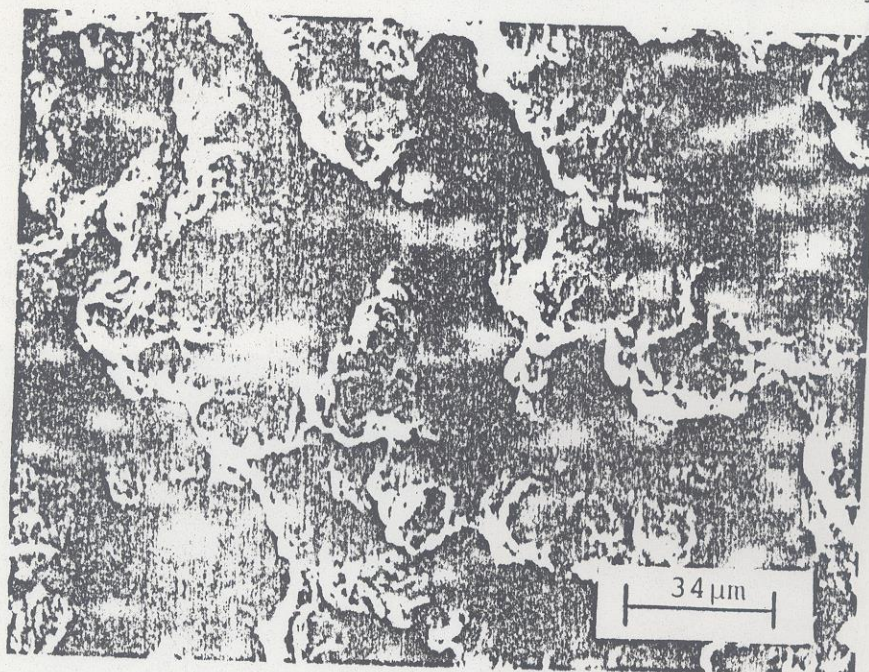


FIGURA 5 - MICROGRAFIA DE UMA ESPONJA DE ZIRCÔNIO
OBTIDA POR MEV. AUMENTO: 600x.