

# Redução de tetracloreto de zircônio por magnésio

Deives Monzani  
José Octávio Armani Paschoal

Descreve-se o trabalho desenvolvido no IPEN/CNEN/SP visando à obtenção de zircônio metálico na forma de esponja. Foi adotado, basicamente, o processo Kroll de redução magnesiotérmica do tetracloreto de zircônio ( $ZrCl_4$ ). Apresentam-se os equipamentos, resultados obtidos e produto final para escala de 2 Kg/batelada. Os resultados serão utilizados no projeto de uma usina-piloto de produção de zircônio metálico.

## 1. INTRODUÇÃO

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

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<sup>(2)</sup>. Para esta aplicação, utilizam-se ligas de zircônio comercialmente conhecidas como "Zircalloy", cujos elementos de liga principais são: estanho, ferro e cromo<sup>(3)</sup>.

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

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 de ele tornar-se frágil quando o teor desses gases ultrapassa um determinado limite ( $\sim 50\text{ppm p/N}_2$  e  $800\text{ppm p/O}_2$ ). 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 escolhido para o projeto.

## 2. DESCRIÇÃO DO PROCESSO

O processo Kroll para produção de zircônio consiste basicamente na redução do tetracloreto de zircônio ( $ZrCl_4$ ), 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

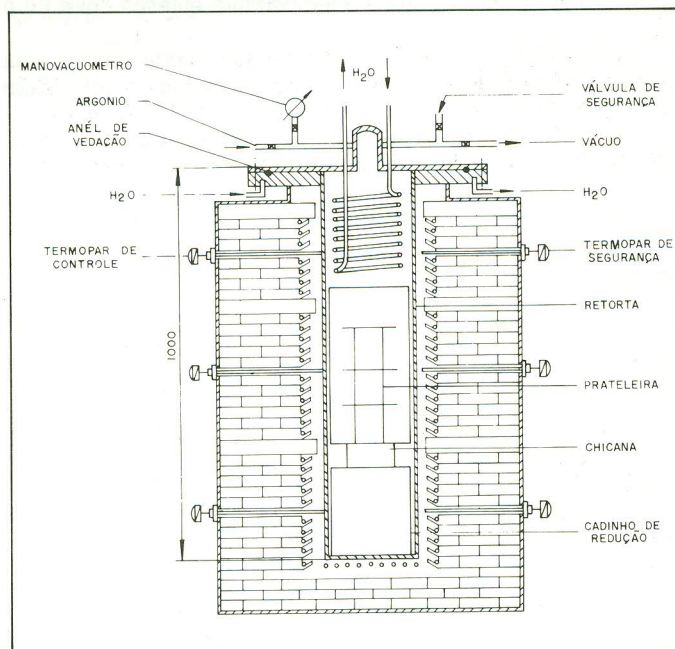


Fig. 1 - Forno de purificação/redução

Deives Monzani - Membro da ABM, Eng<sup>o</sup> Metalurgista - Dept<sup>o</sup> de Metalurgia Nuclear IPEN/CNEN/SP.

José Octávio Armani Paschoal - Membro da ABM, Doutor em Engenharia - Chefe do Dept<sup>o</sup> de Metalurgia Nuclear - IPEN/CNEN/SP

Contribuição técnica n<sup>o</sup> 2171, apresentada no 43<sup>o</sup> Congresso Anual da ABM - Belo Horizonte, MG de 18 a 20 de outubro de 1988.

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,<sup>(6,7)</sup> 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, eliminam-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 três 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  $ZrCl_4$ .

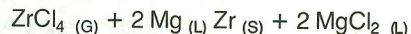
A operação do forno é a parte mais crítica de todo processo. Como a reação entre o Mg e o  $ZrCl_4$  é exotérmica, o aumento da velocidade da reação pode elevar a temperatura do cadinho acima de  $934^\circ C$ , que é a temperatura eutética entre Fe e Zr.

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 três 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*).

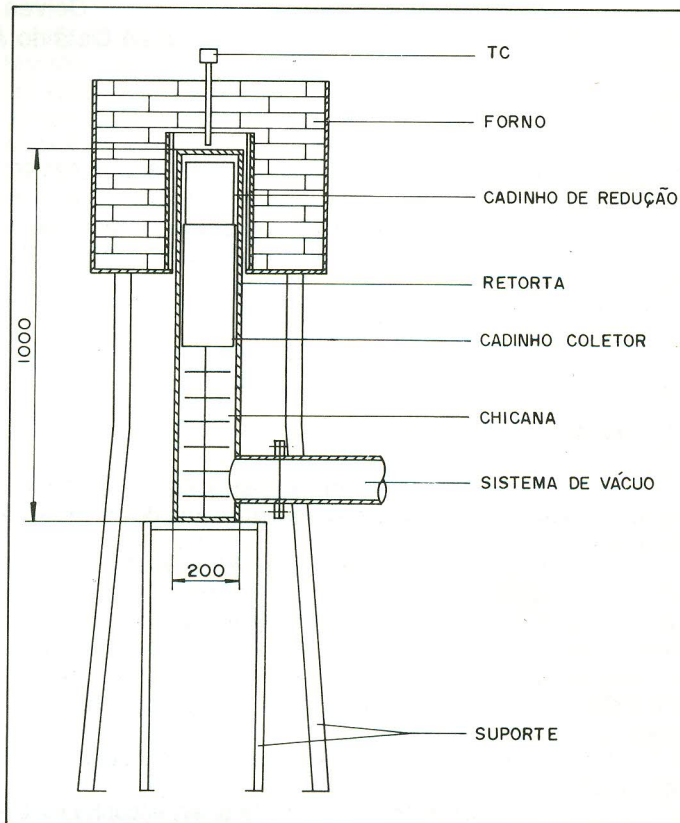


Fig. 3 - Forno de destilação

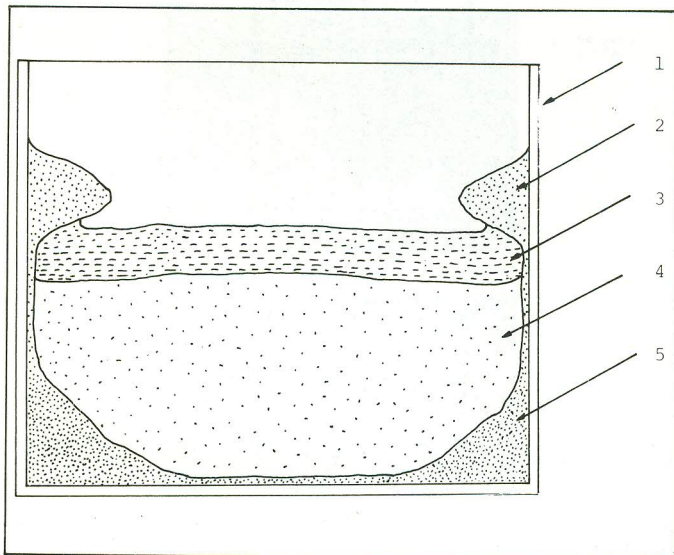


Fig. 2 - Corte de um cadinho de redução  
1 - Cadinho de redução; 2 - Zircônio esponja de baixa densidade; 3 - Magnésio; 4 - Cloreto de Magnésio; 5 - Zircônio esponja de alta densidade.

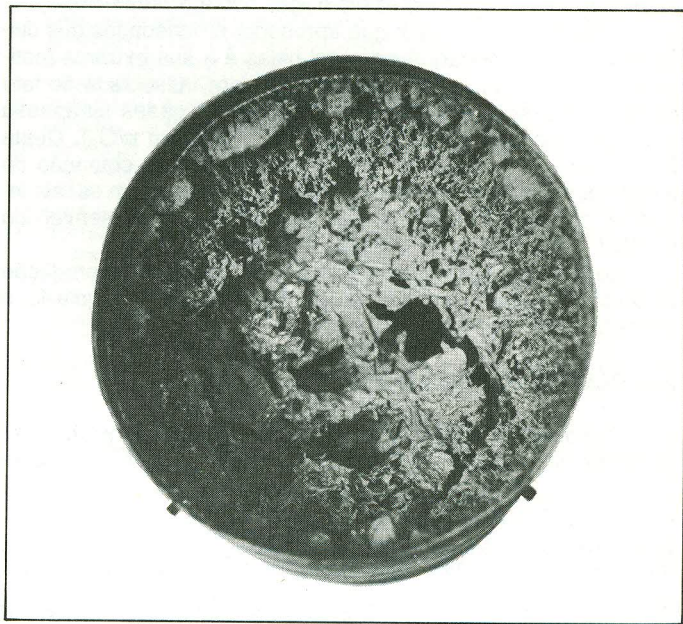


Fig. 4 - Cadinho de redução após a destilação

## 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, a fim 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 reproduzíveis.

As características do processo e das matérias-primas empregadas podem dificultar a realização das experiências necessárias para o ajuste dos parâmetros. Em relação às 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 a 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 de:

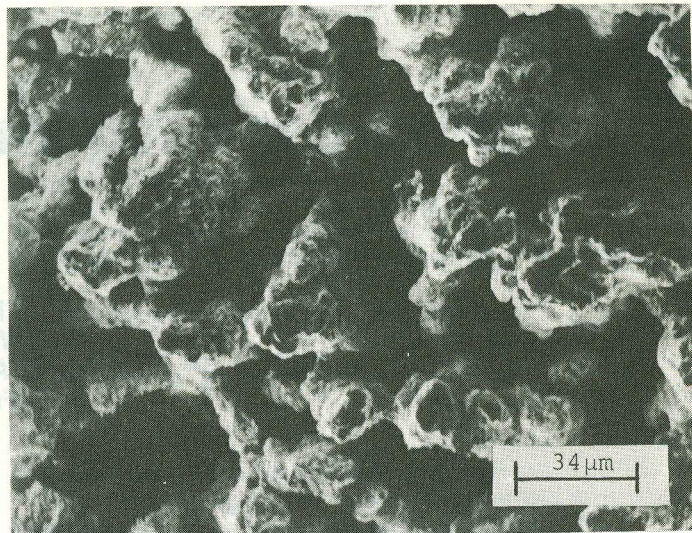


Fig. 5 – Micrografia de uma esponja de zircônio obtida por MEV. Aumento: 600x.

- Projeto adequado do forno, da retorta 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 5,0 Kg de  $ZrCl_4$  e 1,1 Kg de  $Mg$ , obtendo-se aproximadamente 1,6 Kg de esponja de zircônio metálico após a destilação (*Figura 4*), o que corresponde a 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 cromatografia. Os resultados obtidos estão todos abaixo da especificação da ASTM – B 349-67.

Os parâmetros obtidos e a experiência adquirida no desenvolvimento 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, Oscar V. Bustillos, Rejane A. Nogueira e Vera Lúcia R. Salvador, pela execução das análises e aos técnicos Edson Pereira Soares e Luis Carlos E. da Silva, pelo auxílio na realização das experiências.

## 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).

# REFRATÁRIOS

A MENEZES REFRATÁRIOS CONSULTORIA E ASSESSORIA LTDA (MRC) tem todas as soluções aos problemas de Refratários Cerâmicos para:

- Fabricantes de Refratários
- Usuários de Refratários
- Fabricantes e Fornecedores de Matérias Primas para Refratários
- Empresas de Projetos e de Instalação de Refratários

Diagnóstico dos seus problemas sem qualquer ônus.

A MRC age de um modo integrado, ágil, dinâmico e principalmente imparcial, proporcionando:

- Alta velocidade de implementação
- Baixo custo
- Retorno elevado
- Soluções definitivas

Solicite um folheto descritivo completo ou uma visita, absolutamente sem compromisso.

Av. Afonso Pena, 3924 - sala 507

30310 - Belo Horizonte - MG fone (031) 223- 9874