

COLEÇÃO PTC
DEVOLVER AO BALCÃO DE EMPRÉSTIMO

Lalgudi V. Ramanathan (2)

IPEN-DOC- 5178

RESUMO

O processo de cloração é largamente usado em extração de metais raros como Ti, Zr, Hf, etc. e na produção de pigmentos de TiO_2 . Temperaturas de 700 a 1100°C são encontradas em cloradores e até 400°C em condensadores. A temperatura elevada, a toxidez e natureza corrosiva do cloro apresentam problemas aos materiais. Neste trabalho é revista, brevemente, a resistência à corrosão de vários materiais metálicos e cerâmicos em cloro gasoso e outros meios contendo cloro. Atualmente, a sílica é a melhor opção para paredes de cloradores. Entretanto a resistência à corrosão da liga Haynes 214 em meios contendo cloro + oxigênio é alta, sendo atribuída à formação de uma camada aderente de alumina e na presença de Y na liga. O uso desta liga em processos de cloração é promissor.

ABSTRACT

The chlorination process is widely used in extraction of rare metals such as Ti, Zr, Hf, etc., and in TiO_2 pigment production. Temperatures, 700-1100°C are encountered in chlorinators and upto 400°C in condensers. The high temperature, toxicity and corrosive nature of chlorine present materials problems. In this paper the corrosion resistance of various materials, metallic and ceramic in gaseous chlorine and other chlorine containing environments has been briefly reviewed. Presently silica bricks continue to be the best option for chlorinating reactors. However, the high corrosion resistance of Haynes alloy-214 in chlorine plus oxygen atmospheres has been found to be very high and attributed to the formation of adherent alumina films in the presence of Y in the alloy. Use of this alloy in the chlorination process is promising although testing in specific environments is necessary.

PALAVRAS CHAVE: Materiais; Cloro; Cloração; Ligas de níquel; Cloradores e Condensadores.

(1) Contribuição técnica a ser apresentada no 17º Congresso Brasileiro de Corrosão, Rio de Janeiro, 1993, 3-7 de outubro

(2) Pesquisador do IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Membro da ABRACO.

lecionado. Se o cloreto metálico for volátil, este é retirado do topo do reator e coletado em condensadores em série com o clorador. Por outro lado, quando o cloreto for líquido à temperatura de cloração, este é retirado da base do reator. O cloro gasoso, disponível da eletrólise industrial do NaCl, é muito usado como agente clorador.

O sistema de cloração consiste em:

- (a) Acessórios para manuseio de gás cloro;
- (b) Preaquecedores de cloro;
- (c) Reator de cloração ou clorador;
- (d) Sistema de condensação e
- (e) Lavadores de gás

As condições ambientais encontradas em diferentes partes (e às vezes em diferentes regiões da mesma parte) do sistema de cloração variam em termos de temperatura, abrasão, composição de gás, etc, dependendo do material (metal) sendo clorado. Um critério importante no projeto de um sistema de cloração é a seleção apropriada de materiais de construção para os diversos componentes.

Para tentar compreender melhor, a resistência de materiais ao cloro e a outros meios contendo cloro, subdividiu-se, neste trabalho em (1) a reação metal-cloro, (2) materiais resistentes aos meios contendo cloro e, (3) materiais usados em processos de cloração, principalmente os do clorador e condensador.

2. A REAÇÃO METAL-CLORO

O cloro é um forte oxidante e reage com metais. A baixas temperaturas, a velocidade desta reação é lenta e aumenta com a temperatura, primeiro lentamente, até um valor crítico, que depende do metal. Acima desta temperatura crítica, a velocidade de corrosão aumenta rapidamente. No caso de alguns cloretos, a velocidade de corrosão é aproximadamente proporcional à pressão de vapor de cloreto. A figura 1 mostra um exemplo típico (1). A pressão de vapor entretanto não é um indicador confiável da velocidade de corrosão, pois cloretos de metais fundem ou decompõem a temperaturas nas quais a pressão de vapor ainda é baixa. De gradações desta natureza de cloretos metálicos expõem o metal base resultando no seu ataque acelerado.

1. INTRODUÇÃO

Processos de cloração têm sido usados na extração de vários metais raros. A tecnologia de cloração relevante na extração de metais e no beneficiamento de minério tem-se destacado nas últimas décadas desde a adoção do bem conhecido processo Kroll para produção de Ti e Zr em larga escala. Os cloretos podem ser facilmente produzidos a partir dos minérios, óxidos puros ou sucata metálica, através de reações controladas de gás-sólido.

Todas as impurezas presentes nos cloretos podem ser removidas efetivamente usando as diferenças de suas volatilidades e estabilidades, por meio de técnicas como destilação fracionada, redução ou oxidação seletiva, desproporcionamento dos cloretos básicos e/ou lavagem dos sais fundidos.

A cloração direta dos óxidos metálicos pode ser apresentada através da reação típica

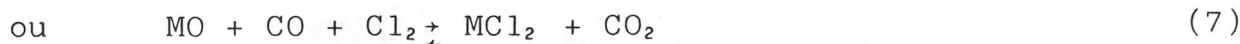


A variação na energia livre padrão desta reação, índice da sua possibilidade de ocorrência, é positiva no caso da maioria dos óxidos de metais raros.

Entretanto estas reações ocorrem espontaneamente se puderem ser superpostas reações carbotérmicas.



que têm variações negativas na energia livre padrão. As reações globais ficam



As variações na energia livre padrão destas reações são negativas. Os processos de formação de vários cloretos metálicos são exotérmicos. Uma grande variedade de sistemas está sendo usada para produzir cloretos metálicos a partir de minérios, concentrados, óxidos puros e sucata de metais. O tipo de equipamento utilizado para efetuar as reações gás-sólido, sob controle, depende das propriedades físicas dos cloretos metálicos e também das técnicas do processo se

TABELA I - CORROSÃO DE METAIS EM CLORO SECO E CLORETO DE HIDROGÊNIO SECO

MATERIAL	TEMPERATURA APROXIMADA (°C) PARA MILÉSIMOS PENETRAÇÃO POR MÊS					LIMITE DE TEMPERA TURA RECOMENDADA PARA SERVIÇO CON- TÍNUO
	2.5	5	10	50	100	
1	2	3	4	5	6	7
CLORO SECO						
Nickel	510	540	595	650	675	540
Inconel	510	540	565	650	675	540
Hastelloy B	510	540	595	650	-	540
Hastelloy C	480	540	565	650	-	510
Hastelloy A	480	540	595	650	675	480
Magnesium	455	480	510	540	565	455
Cromel	435	480	540	620	-	455
Monel	400	455	480	540	540	425
Aço Inoxidável AISI 316	315	345	400	455	480	345
Aço Inoxidável AISI 304	290	315	345	400	455	315
Hastelloy D	205	230	290	-	-	205
Cobre Desoxidado	175	230	260	260	290	205
Aço Carbono	120	175	205	230	230	205
Ferro Fundido	95	120	175	230	230	175
Cloreto de hidrogênio seco-gás						
Nickel	455	510	565	675	705	510
Inconel	425	480	540	675	730	480
Hastelloy B	370	425	480	650	705	455
Hastelloy C	370	425	480	620	675	455
Aço Inoxidável AISI 316	370	370	480	595	650	425
Aço Inoxidável AISI 309	345	400	455	565	620	425
Aço Inoxidável AISI 304	345	400	455	595	650	400
Aço Carbono	260	315	400	565	620	260
Monel	230	260	345	480	565	230

Os diversos níveis de resistência à corrosão dos materiais apresentados na Tabela I são devidos às características variantes dos cloretos formados sobre as superfícies. A camada superficial do cloreto protege o metal base até uma certa temperatura. Acima desta, a camada é removida por fusão, vaporização ou de composição. Na tabela I pode ser visto que níquel e várias ligas à base de ní

El têm a maior resistênciã ao cloro gasoso. Estas ligas formam dicloreto de níquel sobre suas superfícies. Tem sido demonstrado que até 450°C a cinética de corrosão é parabólica devido à formação de uma escama densa, aderente e protetora de dicloreto de níquel (2). Com aumento na temperatura, a camada de NiCl₂ começa a sublimar. De acordo com dados termodinâmicos (3), um aumento na temperatura para 500°C proporciona um aumento na pressão de vapor do NiCl₂ para 10⁻⁶ atm, que sugere um aumento apreciável na evaporação da camada de NiCl₂ a esta temperatura, ainda que o ponto de fusão do NiCl₂ seja 1000 - 1030°C (4,5). Insequentemente, a 500-550°C, há um aumento inicial no peso devido ao crescimento da camada por difusão, seguido por perda de peso por cinética linear. Em temperaturas mais elevadas, a camada de cloreto de níquel não se forma mais e a perda de peso linear é observada devido a reação da superfície metálica diretamente com o meio.

MATERIAIS RESISTENTES AOS MEIOS CONTENDO CLORO

Em anos recentes, devido ao aumento no uso de cloro e seus compostos em diversas indústrias houve a necessidade de mais dados sobre o comportamento de materiais em atmosferas contendo hlogênios. A maioria dos dados tem sido compilada por fabricantes de ligas ou por usuários prospectivos de várias ligas em meios contendo hlogênio. Apesar dos meios em que estas ligas foram testadas serem diferentes dos encontrados em sistema de cloração, em termos de composição, várias reações superficiais que provocam diferentes graus de resistência à corrosão são similares, senão idênticas às que acontecem em diversos componentes dos sistemas de cloração.

A Tabela II apresenta a composição de uma série de ligas à base de Fe, Ni e Co que tem sido testada em meios cujas composições variaram entre Ar-20% O₂-5% Cl₂ até Ar-20% Cl₂ a temperaturas de até 1000°C. A figura 2 mostra esquematicamente as perdas globais e média, de metal, além de penetrações média e máxima. Ambas, penetração no metal e perda de metal são parâmetros importantes além da profundidade total de ataque. As figuras 3 e 4, apresentam as duas formas de representar corrosão, para as ligas mencionadas na Tabela II. Podemos ver, na figura 3, que a maioria das ligas exibiram perdas em peso devido a evaporação dos cloretos e oxicloretos (oxicloretos se formam em meios contendo cloro e oxigênio) (5). A liga Haynes-214, que contém 4,5% Al e 0,04 Y demonstrou um comportamento muito bom comparado às outras ligas contendo elementos refratários co

FIGURA 1. Corrosão do níquel em cloro seco e cloreto de hidrogênio.

tabela I apresenta um resumo de comportamento de corrosão de vários metais e ligas em cloro gasoso seco e cloreto de hidrogênio gasoso(1). Os valores dos limites superiores de temperatura dão uma noção grosseira da temperatura máxima na qual os materiais podem ser usados sem ataque sério em meios de cloro gasoso seco ou cloreto de hidrogênio gasoso e seco. Este tipo de recomendação de limite superior de temperatura tem que ser usado com cuidado pois numa determinada aplicação, o grau de corrosão permissível poderia ser essencialmente nulo, enquanto que em outra, velocidades de corrosão mais altas podem ser consideradas satisfatórias.

TABELA II - COMPOSIÇÃO NOMINAL DE DIVERSAS LIGAS.

LIGAS	Fe	Ni	Co	Cr	Mo	W	Al	Ti	C	OUTROS	UNS No
<u>Base de Ferro</u>											
AISI-310 A.I.	bal	19	-	25	-	-	-	-	0,047		S31000
Liga-800H	bal	33	-	21	-	-	0,38	0,38	0,08	0,75 Cu	NO8810
Haynes-556	bal	20	20	22	3	3	-	-	0,10	1,0 Nb/Ta 0,02 La	R30556
Multimet	bal	20	20	21	3	2,5	-	-	0,1	1,0 Nb/Ta; 0,5 Cu	R30155
<u>Base de Níquel</u>											
Liga-600	8	bal	-	16	-	-	0,35	0,3	0,08	0,5 Cu	NO6600
Inconel-601	14	bal	-	23	-	-	1,4	-	0,08		NO6601
Liga-625	5	bal	1,5	22	9	0,6	-	-	0,1	3,5Nb/Ta	NO6625
Hastelloy-X	18	bal	1,5	22	9	0,6	-	-	0,1		NO6002
Hastelloy-S	3	bal	2,0	15	14	1,0	0,2	-	0,02	0,02 La	NO6635
Hastelloy-C276	5	bal	2,5	15	16	-	-	-	0,01		N10276
Haynes-230	3	bal	2,5	23	3	14,5	-	-	0,15		NO2230
Haynes-214	3	bal	-	16	-	-	4,5	-	0,04	0,04Y	-
Liga-R41	5	bal	11	19	10	-	1,5	3,0	0,01		NO7041
Liga-617	1	bal	12	22	9	-	1,2	-	0,07		NO6617
Liga-263	0,7	bal	20	20	6	-	(2,6)	-	0,01		NO7263
<u>Base de Cobalto</u>											
Haynes-188	3	22	bal	22	-	14	-	-	0,10	0,04 La	R30188
Haynes-25	3	10	bal	20	-	15	-	-	0,10		R30605

FIGURA 2. Representação esquemática da técnica metalográfica utilizada para avaliar ensaios de oxidação.

FIGURA 3. Resultados de variação em peso à 900°C em meio gasoso oxidante contendo 2% cloro.

Mo, W, Cr. Escamas ricas em alumina têm sido observadas na superfície da liga 214 e têm sido consideradas como aspecto mais importante para explicar a baixa resistência desta liga a 900°C em meios contendo $\text{O}_2 + \text{Cl}_2$.

FIGURA 4. Grau de danos em ligas após 50 horas à 900°C e 1000°C em ar + 2% cloro.

A presença do elemento Y nesta liga também tem grande influência sobre a aderência das camadas superficiais. Esta liga pode ser considerada para uso como material de construção de componentes, em sistemas de cloração. Uma preoxidação desta liga para uma curta duração a temperatura média em meios contendo oxigênio deve ser feita para desenvolver a camada inicial e protetora de alumina sobre a superfície antes de usá-la em meios cloradores sem O_2 . A liga à base de Fe - Inconel-556 (6) também tem propriedades similares às da liga 214.

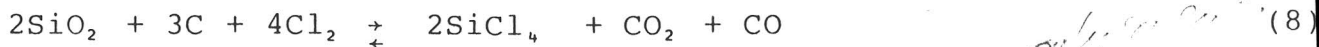
4. MATERIAIS UTILIZADOS EM SISTEMAS DE CLORAÇÃO

O sistema de cloração consiste em várias seções ou componentes dos quais dois principais são o clorador e o condensador.

4.1. O clorador

Dependendo do material (minério, concentrado ou metal) que está sendo clorado a temperatura dentro do reator usualmente varia na faixa $700-1000^{\circ}\text{C}$. A superf

ie interna do reator exposta aos meios de cloração é de grafita ou sílica, apesar do fato de que, grafita é uma forma de carbono usada como um dos reagentes, sílica é um constituinte comum em minérios processados por esta técnica. O segundo reage facilmente formando tetracloreto de sílica:



revestimento interno dos reatores de cloração (ou clorador) é lentamente atacado nas condições de cloração e é considerado descartável. O produto de corrosão, SiCl_4 , pode ser facilmente removido e separado por destilação fracionada.

Tijolos de sílica maciços, tijolos de sílica aluminosos também têm sido usados, pois a contaminação com Al é aceitável num determinado processo. Grafita é quase sempre usada como material de eletrodo e para os condutores nas zonas de alta temperatura. Em muitos cloradores o aquecimento de partida da reação é feito usando eletrodos. Normalmente, aquecimento durante o processo não é necessário pois as reações são exotérmicas. Os tijolos de sílica são revestidos na parte externa com outros tijolos de sílica, mais baratos, ou com chapas de Inconel refrigerado. Cloradores na escala de laboratório, são construídos com tubos de alumina não porosa. Tubos de sílica ou grafita também têm sido usados. Tubos de quartzo são frequentemente usados em cloração na escala laboratorial para construir cloradores do tipo leito fixo ou leito fluidizado.

2. Outros Componentes

A temperatura em condensadores, é relativamente mais baixa comparada com cloradores, e isto permite o uso de vários metais e ligas mencionadas nas Tabelas I e II. A escolha da liga é governada mais por razões de economia e de disponibilidade. Existem condensadores de aço, Ni, Inconel, Monel a aço inox. Os preaquecedores de cloro são construídos de Inconel ou Monel. O Monel-400, uma liga de Ni-Cu (70-30) é material padrão para partes dos cilindros de cloro e para válvulas de ^{ingere}carrotaque; para placas, em linhas tubulares para cloro e para vários componentes em equipamentos para distribuição de cloro gasoso.

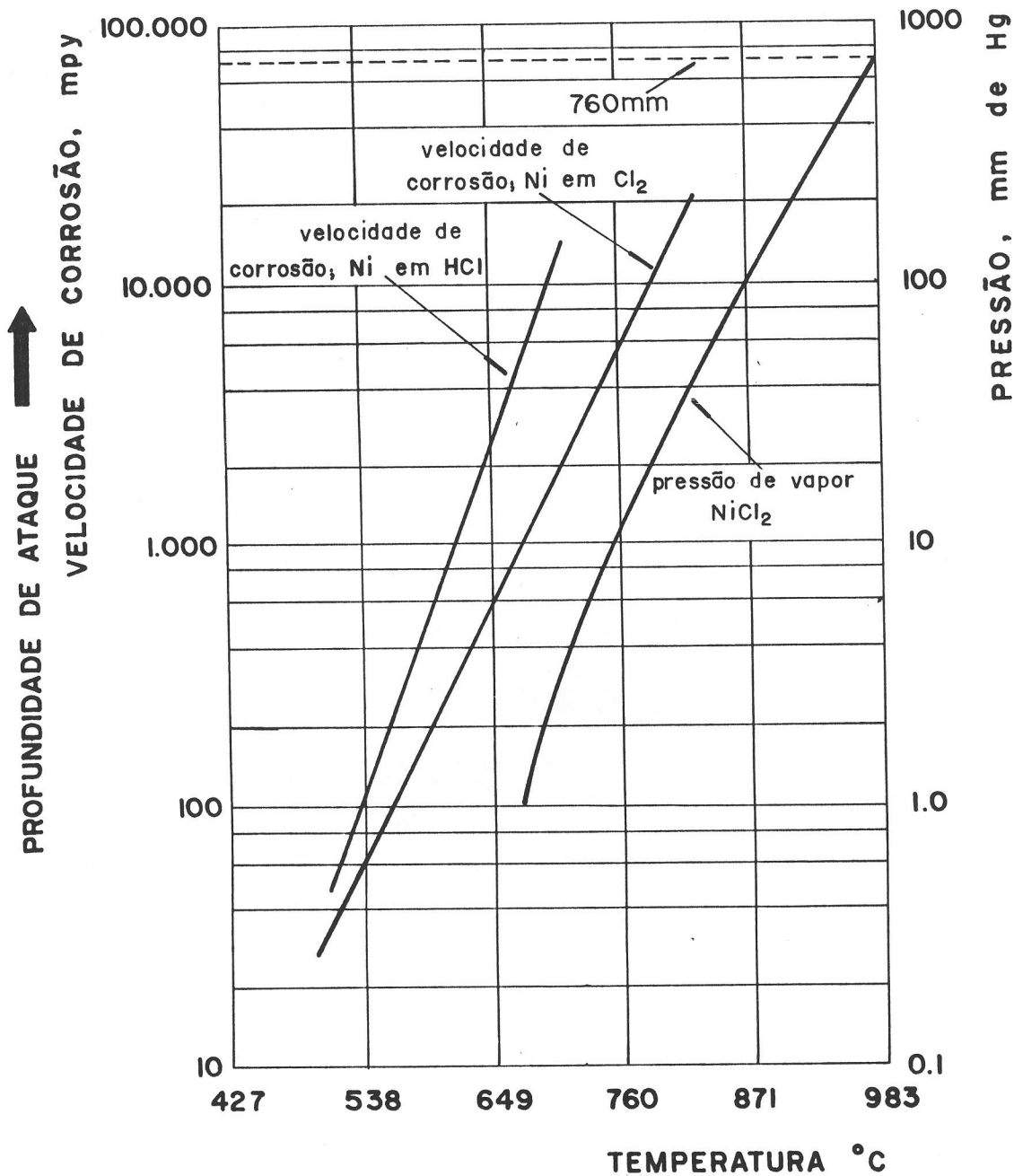
5. COMETÁRIOS GERAIS

Atualmente as exigências mecânicas e de temperatura dos materiais de construção dos reatores de cloração permitem somente o uso de materiais cerâmicos. No futuro dependendo da temperatura de cloração, pode ser usada a liga Haynes-214. En-

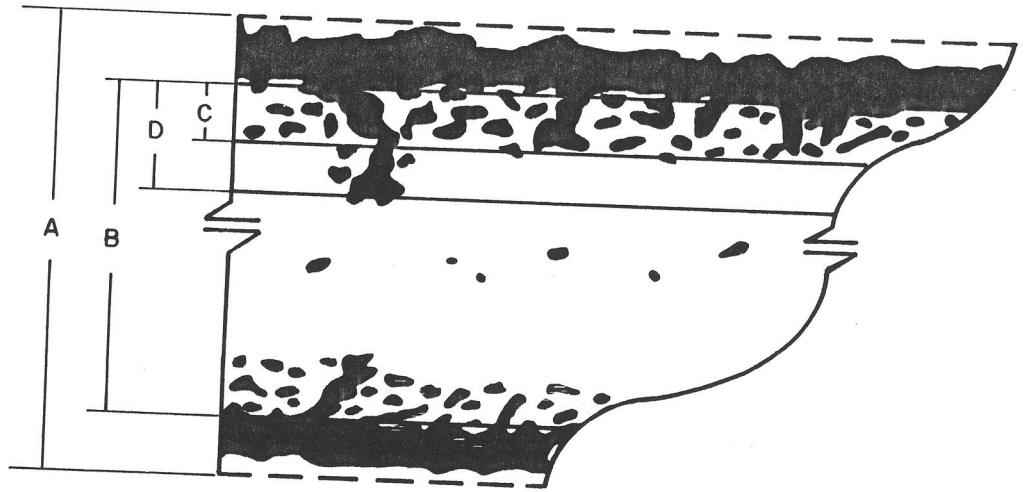
trétanto a resistênciã desta liga deve ser testada antes. O comportamento desta liga em outros meios similares mas contendo O_2 é muito superior ao de qualquer outra liga metálica. Isto sugere o uso possível desta liga para superfícies internas de reatores. A escolha de reatores construídos de materiais cerâmicos ou metálicos depende, além das razões óbvias, outras como viabilidade econômica e de disponibilidade tanto para construção inicial como para reposições posteriores. Um levantamento geral sobre condições ambientais e materiais utilizados, e processos de cloração, tem demonstrado que é necessário uma avaliação detalhada de novos materiais disponíveis para uso em meios de cloro, ou contendo cloro a várias temperaturas.

REFERÊNCIAS

1. M.H. Brown, W.B. DeLong e J.R. Auld., Industrial and Engineering Chemistry vol. 39, 7, 839, 1947.
2. Y. Ihara, H. Ohgama e K. Sakiyama, Corrosion Science, vol. 22, 10, 901, 1982
3. O. Kubaschewski e L.L. Evans, Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press London, 1958.
4. J.P. Coughlin, J. Am. Chem. Soc., 73, 5314, 1951.
5. P. Elliot, A.A. Ansari, R. Prescott e M.F. Rothman, Corrosion, v. 44, 8, 544 1988.
6. M.H. Rhae, M.J. McNallan and M.F. Rothman, Proc. Hightemp. Corr. in Energy Systems, Met. Society of AIME-ASM, M.F. Rothman, Ed. 483, 1985.



h. z. ...



- 1 Perda de metal $= (A - B) / 2$
- 2 Penetração interna média $= C$
- 3 Penetração interna máxima $= D$
- 4 Metal afetado-média $= ((A - B) / 2) + C$
- 5 Metal afetado-máximo $= ((A - B) / 2) + D$

430

