
OBTENCION DE TETRACLORURO DE CIRCONIO POR LA TECNICA DE CLORACION EN LECHO FLUIDIZADO

E.S.M. SEO, O.C. SOUZA, L.C.E. SILVA, M. ANDREOLI Y J.O.A. PASCHOAL
Instituto de Investigaciones Energéticas y Nucleares, Ipen-Cnen, Caixa Postal 11049, Pinheiros,
05422-970 Sao Paulo, SP - Brasil.

OBTENTION OF ZIRCONIUM TETRACHLORIDE BY FLUIDIZED BED CHLORINATION

ABSTRACT

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

Keywords: zirconium tetrachloride, chlorination, fluidization, reaction kinetics

RESUMEN

En este trabajo se describen los resultados del estudio del proceso de obtención de tetracloruro de circonio nuclear, utilizando la técnica de cloración en lecho fluidizado. Se desarrolló un reactor con un distribuidor que permitió establecer un procedimiento de obtención de tetracloruro de circonio con pureza adecuada, rendimientos de reacción satisfactorios y resultados reproducibles. Se estudiaron algunos parámetros relevantes de la cinética del proceso de cloración, tales como tiempo y temperatura de reacción, banda granulométrica y la velocidad mínima de flotación de las microesferas y porcentajes del agente reductor.

INTRODUCCIÓN

Dentro de los compuestos del circonio, son reconocidos importantes, en términos de aplicación industrial, el óxido, el sulfato, el carbonato y el tetracloruro de circonio. En particular, el tetracloruro de circonio sobresale como insumo básico en la obtención de circonio metálico, por lo que debido a sus excelentes propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión y baja interacción con los neutrones, es empleado como encamisante de elementos combustible en reactores nucleares (Lustman y Kerze, 1955). El circonio también es utilizado en equipamientos resistentes a la corrosión en industrias químicas, en lámparas especiales, "flashes" fotográficos y como elementos de liga en aceros especiales y ligas no ferrosas (Lustman y Kerze, 1955; Adams, 1985; Zelikman et al., 1966).

La literatura técnica muestra que, entre las diversas rutas de obtención de cloruros metálicos, la cloración en lecho fluidizado es la más común, empleada industrialmente (Goldberger et al., 1965; Keairns, 1971; Manieh y Spink, 1973; Manieh et al., 1974; Nair, 1987; Athavale y Altekar, 1971; Ketteridge, 1965; Olsen y Bloch, 1987; Morris y Jensen, 1976.). Las principales ventajas de esa técnica se deben a la ausencia casi total de gradientes de temperatura, elevadas tasas de transferencia de calor, al contacto efectivo gas-sólido y al grado de mezcla de los sólidos en el reactor (Carvalho y D'Abreu, 1989; Levenspiel y Kunii, 1969).

En el presente trabajo se desarrolló un reactor de lecho fluidizado con un distribuidor de placa porosa para la realización de experiencias de cloración de microesferas, conteniendo óxido de circonio y carbono en la forma de grafito actuando como agente reductor. Determinóse la velocidad mínima de flotación y la banda granulométrica de microesferas ideal para obtener una flotación uniforme, sin aglomeración de las partículas y sin arrastre de polvo. Se estudiaron también algunos parámetros relevantes, como la influencia del tiempo y temperatura de reacción y porcentaje del agente reductor sobre la cinética de cloración.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las materias primas usadas en el proceso de cloración en lecho fluidizado fueron: óxido de circonio grado nuclear ($Hf < 50$ ppm, tamaño partícula aprox. $1,1 \mu m$), grafito (94% C, tamaño partícula aprox. $6,8 \mu m$) y azúcar (aditivo). Partiendo de esas materias primas fueron preparadas microesferas en diferentes bandas granulométricas con resistencia a compresión variando entre 20 y 30 Kgf/cm^2 .

La unidad experimental de cloración consistió

básicamente de un reactor de cloración acoplado a un horno, sistema de alimentación de carga, un ciclón, dos condensadores y sistemas de control y de caudal de gases residuales. La Figura 1 muestra la unidad experimental de cloración en lecho fluidizado.

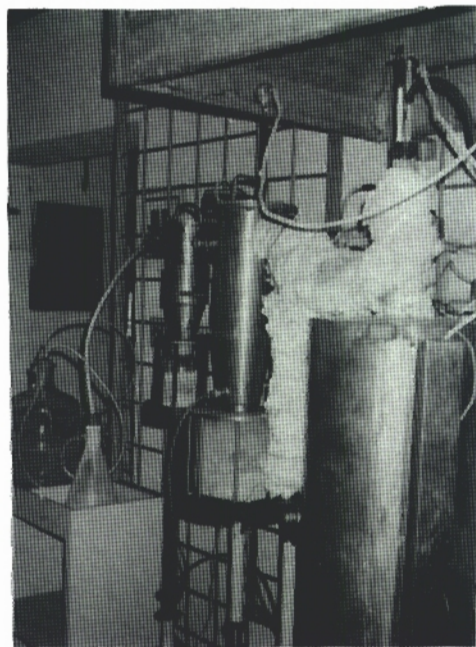


Figura 1- Unidad experimental de cloración de ZrO_2 en lecho fluidizado.

El reactor de cloración contenía un tubo de cuarzo de diámetro interno de 45mm y 1200mm de extensión. La placa porosa, que funciona como distribuidor del gas fluidizante, fue soldada en la región del tubo donde el gradiente de temperatura del horno es más elevado. El gas cloro fue inyectado por la extremidad inferior del tubo y los productos gaseosos producidos en la reacción retirados lateralmente. La alimentación de microesferas y medidas de presión y de temperatura de operación fueron realizadas en la parte superior del tubo.

Para el dimensionamiento del reactor de cloración fueron realizados varios ensayos preliminares variando el tipo de distribuidor (grafito, cuarzo), teniendo en vista la no ocurrencia de arrastre de polvos, áreas estancadas a lo largo del lecho y formación de burbujas, proporcionando una fluidización libre de canalización.

Con la placa porosa de cuarzo logróse un lecho más uniforme y, de esa forma, determinóse la banda granulométrica de microesferas y la velocidad mínima de fluidización.

La metodología adoptada para los experimentos de cloración del óxido de circonio con gas cloro consistió en:-

* Pre calentamiento del reactor de cloración y del ciclón con gas nitrógeno super seco para remoción de la unidad del sistema ;

* Alimentación de microesferas estabilizadas con banda granulométrica variando entre -20 mesh y +65 mesh ;

* Calentamiento del horno en atmósfera de N_2 , hasta alcanzar la temperatura de operación;

* Calentamiento y manutención de la condensación del $ZrCl_4$;

* Substitución del gas N_2 por cloro en un caudal y durante un tiempo predeterminados ;

* Enfriamiento del horno, después de la reacción, por un flujo de gas N_2 super seco.

Para determinar la concentración de ZrO_2 reaccionado y del carbón residual, retirese el resto del material del horno, así como del ciclón sometidos a lejía, filtración y calcinación.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos en los ensayos preliminares mostraron que: a-) la banda óptima granulométrica de microesferas para fluidización fue de -20 mesh (0,841 mm) a +65 mesh (0,210 mm), b-) el diámetro medio de las microesferas determinado fue de $323 \mu m$ y c-) la velocidad mínima de flotación, determinada fue de $16,96 \text{ cm/s}$ como se puede apreciar en la Figura 2.

Partiendo de esos resultados pudo determinarse el caudal del gas cloro (Levenspiel y Kunii, 1969) siendo igual a 5 L/min , el cual fue utilizado en los experimentos de cloración.

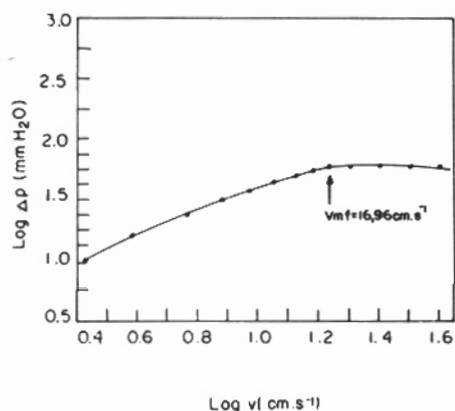


Figura 2 - Pérdida de carga x velocidad del gas fluidizante.

Fueron conceptuados algunos parametros considerados relevantes para el rendimiento de la reacción de cloración del óxido de circonio, cuyos resultados son exhibidos en las Figuras 3, 4, y 5. La Figura 3 ilustra la influencia creciente del porcentaje del agente reductor en el rendimiento de la reacción para las temperaturas de 800, 900, y $1000^\circ C$ con tiempo de 7 minutos.

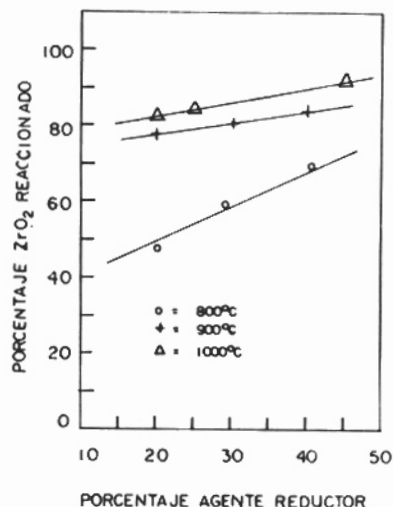


Figura 3 - Influencia del porcentaje del agente reductor en el rendimiento de la reacción para el tiempo de 7 minutos.

Puedese observar en las Figuras 4 y 5 que la formación de $ZrCl_4$ es mayor con el aumento de temperatura de reacción. Observase también que la tasa de cloración del ZrO_2 disminue progresivamente arriba de 5 minutos de reacción.

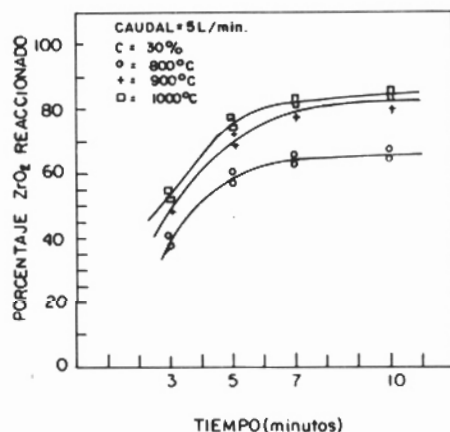


Figura 4 - Curva cinética de cloración de ZrO_2 con 30% en peso de carbono.

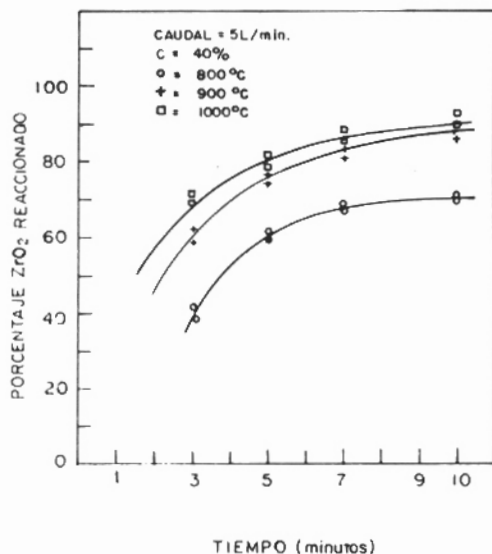


Figura 5 - Curvas cinéticas de la cloración de ZrO_2 con 40% en peso de carbono.

En otro trabajo (Seo et al., 1990) puede verificarse que la disminución de la tasa de cloración en reactores de lecho fijo ocurre solamente después de 90 minutos. Esto comprueba la mayor efectividad de la cloración en lecho fluidizado.

CONCLUSIONES

- i - Con el uso de una placa porosa de cuarzo se tuvo una fluidización más eficaz, sin canalización o presencia de áreas estancadas en la extensión del lecho.
- ii - La banda granulométrica de microesferas ideal para la fluidización fue de -20 mesh a +65 mesh.
- iii - El rendimiento de la reacción crece con el aumento del tenor de carbono hasta 40%.
- iv - La tasa de cloración del ZrO_2 disminuye progresivamente arriba de 5 minutos de reacción.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a María Teresa Pérez Acevedo por la preparación de microesferas y también a Edson Pereira Soares por la colaboración en la realización de las experiencias de cloración.

REFERENCIAS

- *Adams, W.T. Zirconium and Hafnium, In: U.S. Bureau of Mines. Mineral Facts and Problems: Washington, U.S. Government, 941-956 (1985), (Bulletin 675).
- *Athavale, A.S. y V.A. Altekhar, Kinetics of Selective Chlorination of Ilmenite Using Hydrogen Chloride in a Fluidized Bed. Ind. Eng. Chem. Process Develop. : 10 (4), 523-530 (1971).
- *Carvalho, R.J. y J.C. D'Abreu, Avaliação do Desempenho de um Reator de Leito Fluidizado para Estudo Cinético de Reação Gás-Sólido. Anais do 44° Congresso Anual da ABM: 2, 567-584 (1989).
- *Goldberger, W.M.; J.E. Hanway Jr. y B.G. Langston, The Electrothermal Fluidized Bed. Chem. Eng. Progress: 61 (2), 63-67 (1965).
- *Keairs, D.L., Application of Fluidized Bed Reactor to Chlorination at High Temperatures. Fluidization Technology : 2, 565-568 (1971).
- *Ketteridge, I.B., Chlorination of Ilmenite in Fluidized Bed. Brith. Chem. Eng. : 10 (7), 452-457 (1965).
- *Levenspiel, O. y D. Kunii, Fluidization Engineering. 1ª edición. John Wiley, New York - U.S.A. (1969).
- *Lustman, B. y F. Kerzer Jr., The metallurgy of zirconium. 1ª edición. Mc. Graw-Hill, New York - U.S.A. (1955).
- *Manieh, A.A. ; D.D. Spink, Chlorination of zircon sand. Can. Metall. Quart. : 12 (3), 331-340 (1973).
- *Manieh, A.A. y D.S. Scott y D.D. Spink, Electrothermal Fluidized Bed Chlorination of zircon. Can. Journal of Chem. Eng. : 52, 507-514 (1974).
- *Morris, A.J. y R.F. Jensen, Fluidized - Bed Chlorination Rates of Australian Rutile. Metall. Transaction: 7 (B), 89-93 (1976).
- *Nair, K.V., Chlorination of Commercial Molybdenite Concentrate in a Fluidized Bed Reactor. Metall. Transaction: 18 (B), 445-449. (1987).
- *Olsen, R.S. y F.E. Bloch, The Chlorination of Columbite in a Fluidized - Bed Reactor. Albony Metall. Res. Center : 6 (5), 225-228 (1987).
- *Seo, E.S.; H. Takiishi; M. Andreoli y J.O.A. Paschoal, Estudo da Cloração de Óxido de zircônio. Anais do XIV Encontro de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia: II, 666-682 (1990).
- *Zelikman, A.N.; O.E. Krein y G.V. Sansonov, Metallurgy of Rare Metals. Jerusalém-IPST (1966).