Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

PMT2414 – Processo Metalúrgicos II

Processo Kroll

Obtenção de Zr e Ti

Integrantes:

Alan Lamotte	nºUSP: 4638944
Lucas Narcizo de Moura	nºUSP: 6482994
Thomas Seiji Pascoto Nishikawa	nºUSP: 6519962

Introdução

Titânio

- Ilmenita (47%Fe)

$FeTiO_3$

TiO_2

-Rutila (10%Fe)

Titânio

- Ti óxido

- 96 % da produção para tintas
- Opacidade
- Inércia química

Titânio

- Ti metálico

- 60% aeronáutica
- Próteses (biocompatibilidade)
- Ligas no aço

Zircônio

- Zircão ($ZrSiO_4$)

- Badeleyita (ZrO_2)

Zircônio

- Zr metálico

- 90% revestimentos de reatores nucleares
- Ligas com Ni (evitar corrosão)
- Tubos de vácuo e filamentos de lâmpada

Processo de obtenção

Processo Hunter

- 1910 – Mattew A. Hunter
- 2 etapas:
    - cloração (leito fluidizado)

$$TiO_{2\,(s)} + 2\,Cl_{2\,(g)} + C_{(s)} \rightarrow TiCl_{4\,(l)} + CO_{2\,(g)}$$

    - redução

$$TiCl_{4\,(l)} + 4\,Na_{(l)} \rightarrow 4\,NaCl_{(l)} + Ti_{(s)}$$

Processo Hunter

- Também para o zircônio

$ZrSiO_{4\,(s)} + 4\,Cl_{2\,(g)} + 2\,C_{(s)} \rightarrow ZrCl_{4\,(l)} + SiCl_{4\,(l)} + 2\,CO_{2\,(g)}$

$ZrCl_{4\,(l)} + 4\,Na_{\,(l)} \rightarrow 4\,NaCl_{\,(l)} + Zr_{\,(s)}$

Etapa extra: Pré-tratamento do sal (360ºC)

Processo Van Arkel de Bour

$$Ti_{(s)} + 2\ I_{2\ (g)} \rightarrow TiI_{4\ (g)}$$

$$Zr_{(s)} + 2\ I_{2\ (g)} \rightarrow ZrI_{4\ (g)}$$

- Crystal-bar

Processo Kroll

Processo Kroll

- 1940 – Willian Justin Kroll
- 3 etapas:
    - cloração (100ºC)

$2\ FeTiO_{3\ (s)} + 7\ Cl_{2\ (g)} + 6\ C_{(s)} \rightarrow 2\ TiCl_{4\ (l)} + 2\ FeCl_{3\ (l)} + 6\ CO_{(g)}$

    - purificação
    - redução (800-850ºC)

$2\ Mg_{\ (l)} + TiCl_{4\ (g)} \rightarrow 2\ MgCl_{2\ (l)} + Ti_{\ (s)}$

- Metal na forma de esponja com impurezas => destilação

Processo Kroll

- 1945 – Adaptado para o zircônio
    - cloração

$ZrSiO_{4\,(s)} + 4\,Cl_{2\,(g)} + 2\,C_{(s)} \rightarrow ZrCl_{4\,(l)} + SiCl_{4\,(l)} + 2\,CO_{2\,(g)}$

- etapa adicional: Pré-tratamento do sal
    - purificação (destilação fracionada)
    - redução

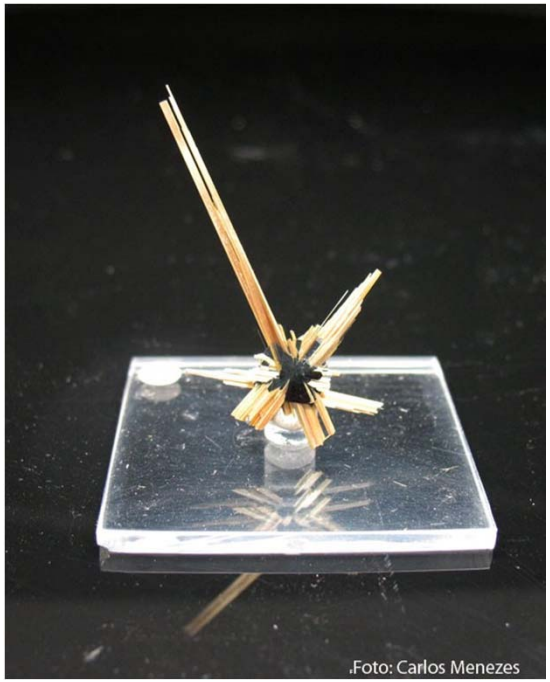
$2\,Mg_{(l)} + ZrCl_{4\,(g)} \rightarrow 2\,MgCl2_{(l)} + Zr_{(s)}$

Titânio

Titânio

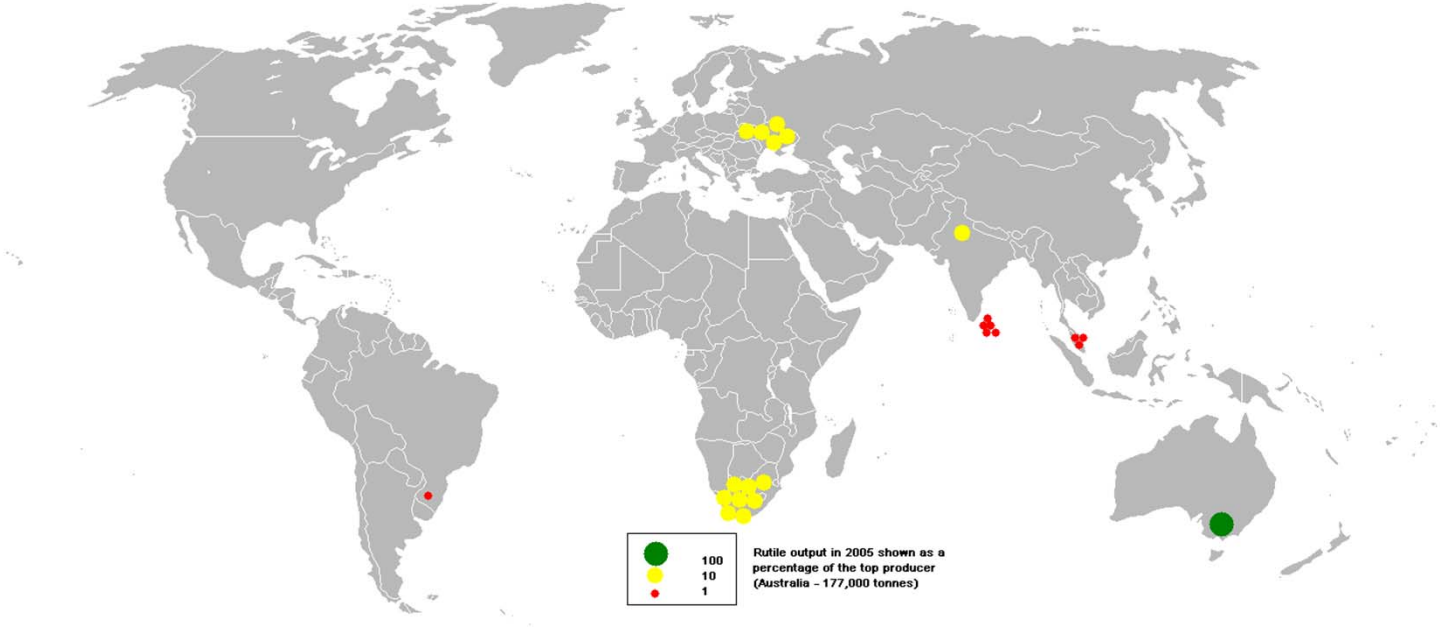
Minerais

- Rutila (TiO_2) e Ilmenita ($FeTiO_3$)



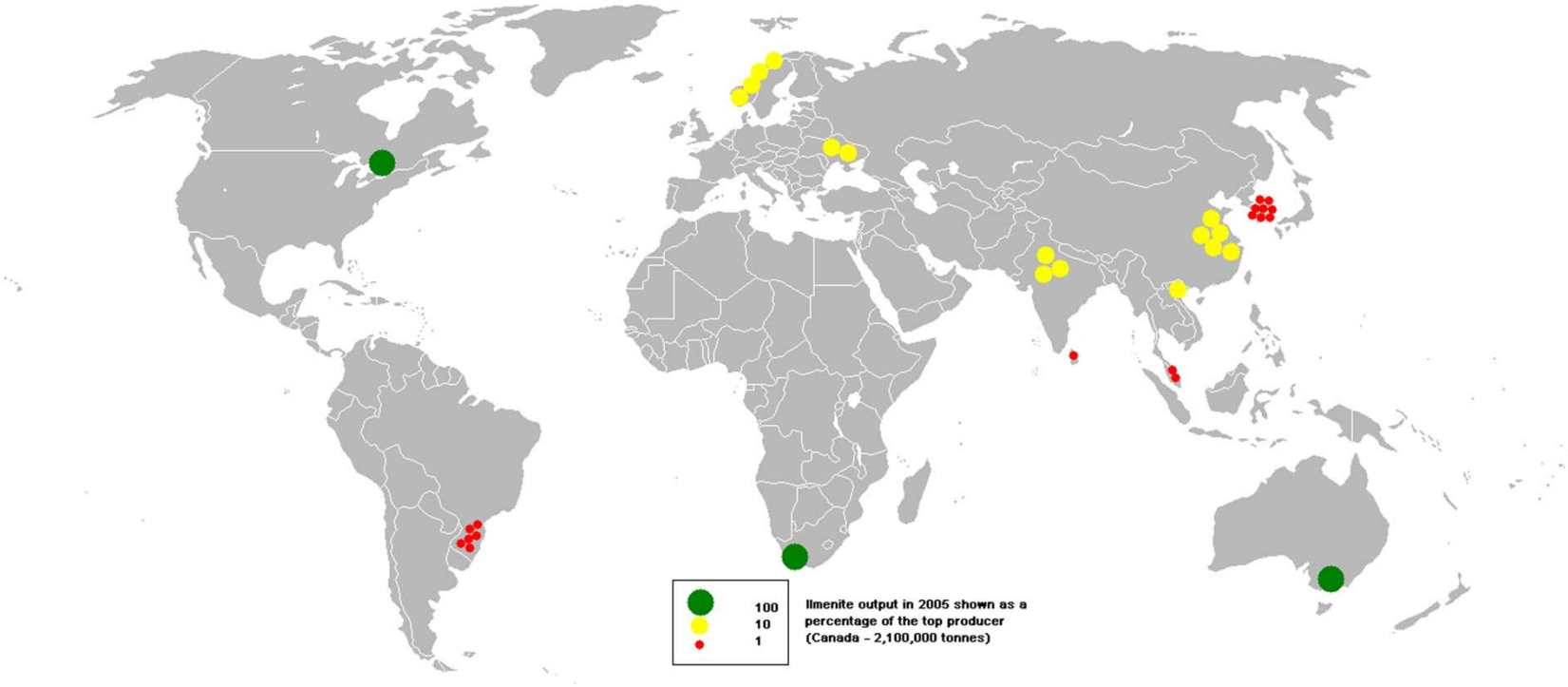
Minerais

- Localização: Rutila – Serra Leoa, Suíça, Montes Urais



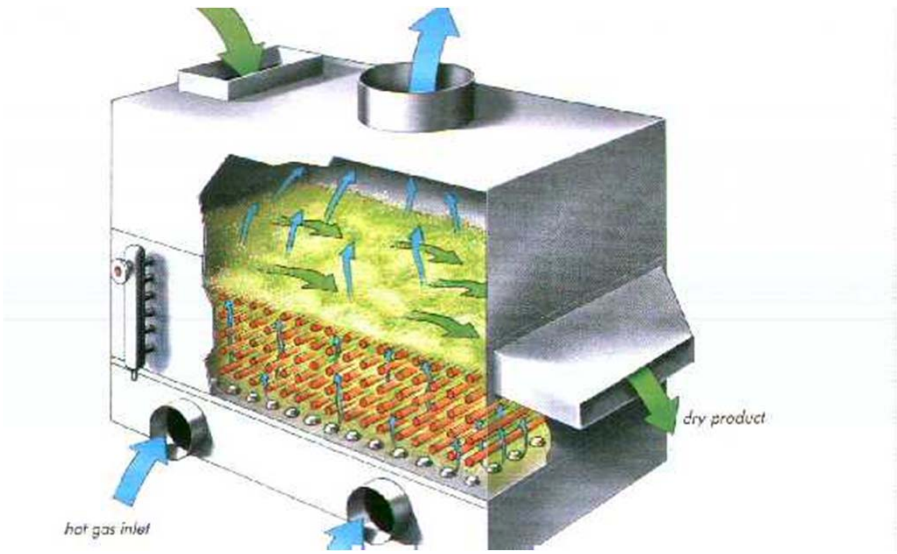
Minerais

- Localização: Ilmenita – Austrália, África do Sul, Mina Guaju (Brasil)

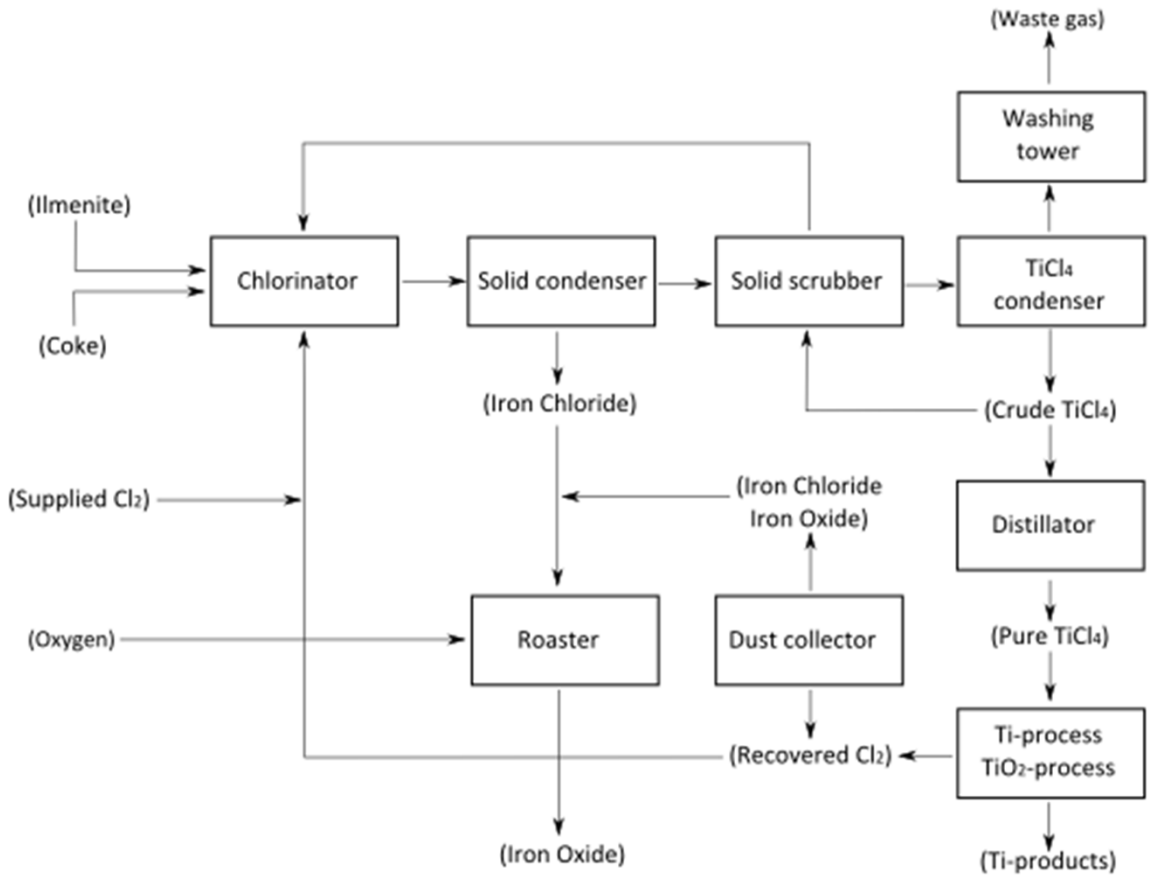


Cloração

- Reação com o gás cloro em leito fluidizado com presença de coque.
- Remoção de impurezas



Processo Kroll para o Ti



Processo Kroll para o Ti

- http://www.titanium.org/chinese/English/Video/tiproductionvide.html

Aplicações

- Aeroespacial, eólica, automobilística, implantes, etc

Discriminação			2005[r]	2006[r]	2007[p]
Produção:	Bens primários	(t)	77.571	89.195	95.559
	Semimanufaturados/ Manufaturados (e)	(t)	0/5000	0/5000	0/5000
	Compostos Químicos (e)	(t)	90.000	90.000	90.000
Importação:	Bens Primários	(t)	2.069	2.572	3.652
		(10^3 US$-FOB)	1.827	1.781	2.892
	Compostos Químicos	(t)	87.277	93.491	100.190
		(10^3 US$-FOB)	167.868	189.000	202.910
	Semimanufaturados	(t)	1.897	655	766
		(10^3 US$-FOB)	25.037	7.541	6.140
	Manufaturados	(t)	15.200	15.236	15.389
		(10^3 US$-FOB)	41.222	53.076	83.948
Exportação:	Bens Primários	(t)	19.801	21.894	9.060
		(10^3 US$-FOB)	1.301	1.757	720
	Compostos Químicos	(t)	12.217	18.000	12.746
		(10^3 US$-FOB)	24.129	33.420	25.739
	Semimanufaturados	(t)	896	1.265	4.988
		(10^3 US$-FOB)	2.824	3.770	9.957
	Manufaturados.	(t)	121	116	41
		(10^3 US$-FOB)	2.600	6.112	6.864
Consumo Aparente: [1]	Bens primários	(t)	59.839	69.873	90.151
	Compostos Químicos	(t)	165.060	165.491	177.444
	Semimanufaturados	(t)	6.001	6.539	778
	Manufaturados	(t)	15.079	15.117	15.348
Preços	Bens Primários	R$/t	437,58	523,62	548,54
	Compostos Químicos[2]	(US$/t-FOB)	1.975,03	1.856,66	2.019,38
	Semimanufaturados[2]	(US$/t-FOB)	3.151,78	2.980,23	1.996,19
	Manufaturados[2]	(US$/t-FOB)	21.487,60	52.689,97	167.414,63

Fontes: DNPM-DEM, Millennium Inorganic Chemicals, SECEX-COTEC, Mineral Commodity Summaries - 2008;
Notas: (1) Produção + Importação - Exportação; (2) Preço Médio Anual de Exportação (e) Dados estimados; (p) preliminar (r) revisado.

Zircônio

Propriedades

40

Zr

Zircônio

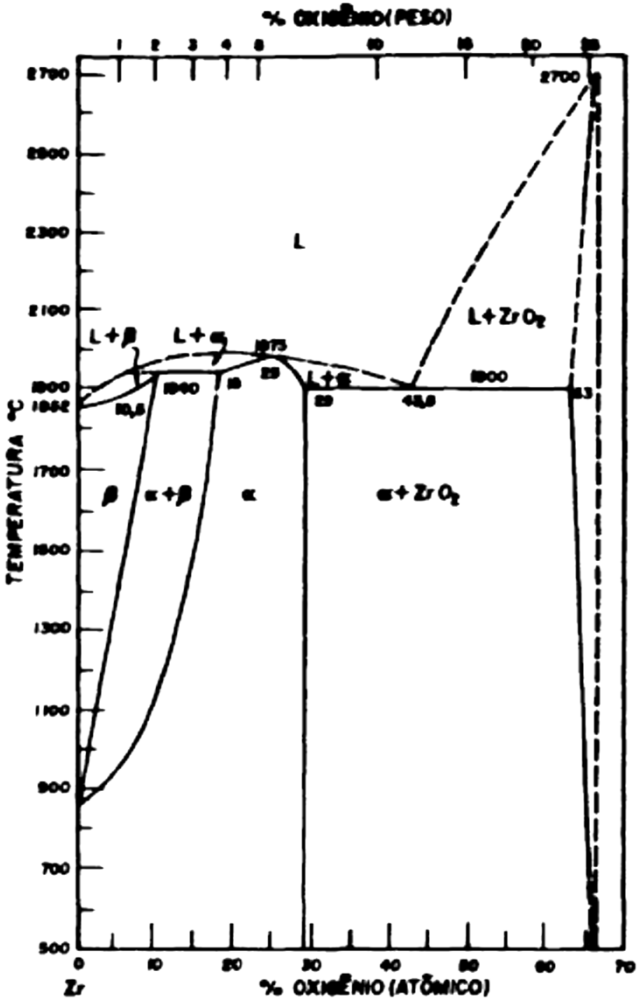
91,224 g/mol

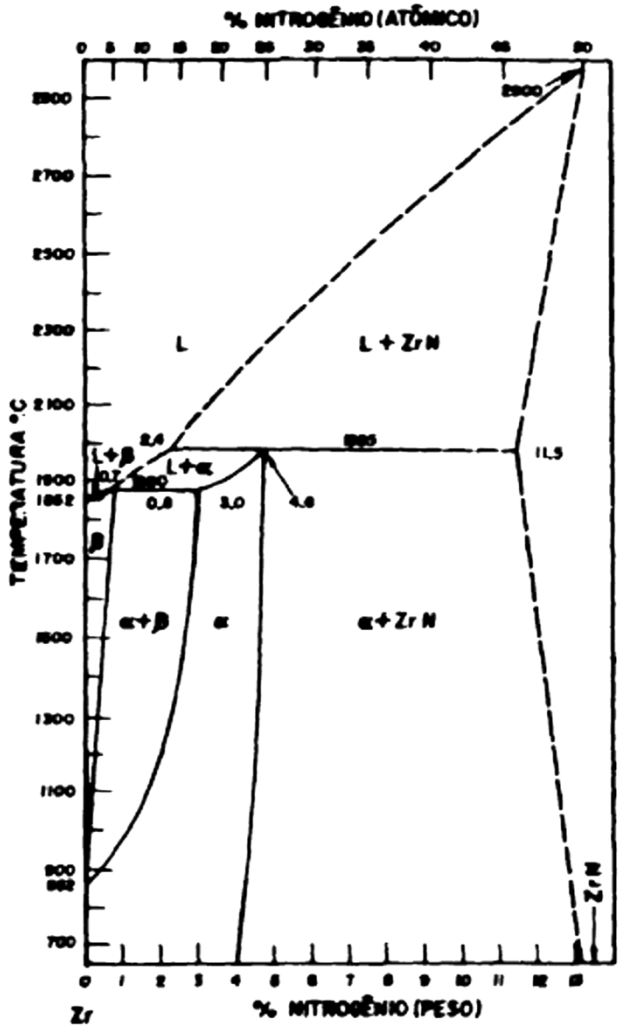
- Família IV B
- densidade de 6,49 g/cm^3
-$T_{fusão}$ = 1852ºC
-$T_{ebulição}$ = 3580ºC

-a baixa seção de captura de nêutrons térmicos de 0,2 a 0,4 barns

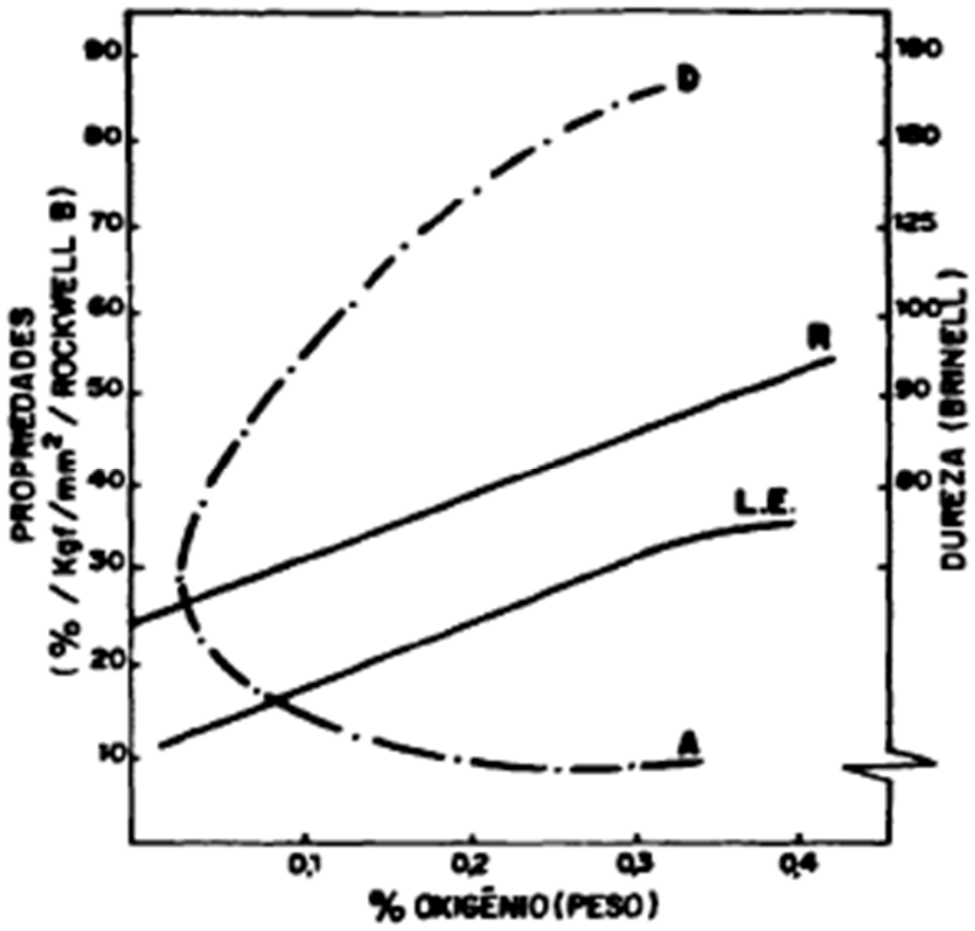
- Alta resistência a corrosão

Propriedades





Propriedades



Aplicações

- Industria Nuclear
  - Revestimento de tubos e amazenadores de combustível nuclear
  - Zircalloy (Cr, Fe, Ni, Sn)
  - Problema: deve-se retirar Hf (105 barns)

- Industria Química
  - Resistência a meios ácidos
  - Reatores e tubos

- Outros
  - Flashs fotográficos
  - pirotecnia
  - elemento de liga

Mineração

- O zircônio é o 11º elemento mais encontrado na crosta terrestre (0,028%)

- badeleita (ZrO_2 : 96,5-98,9% de Zr) e a zirconita ou zircão ($ZrSiO_4$: 64,23 de % Zr).

- Reservas: Austrália e África do Sul – Brasil em 6º lugar – Amazonas e Paraíba (+ de 90%)

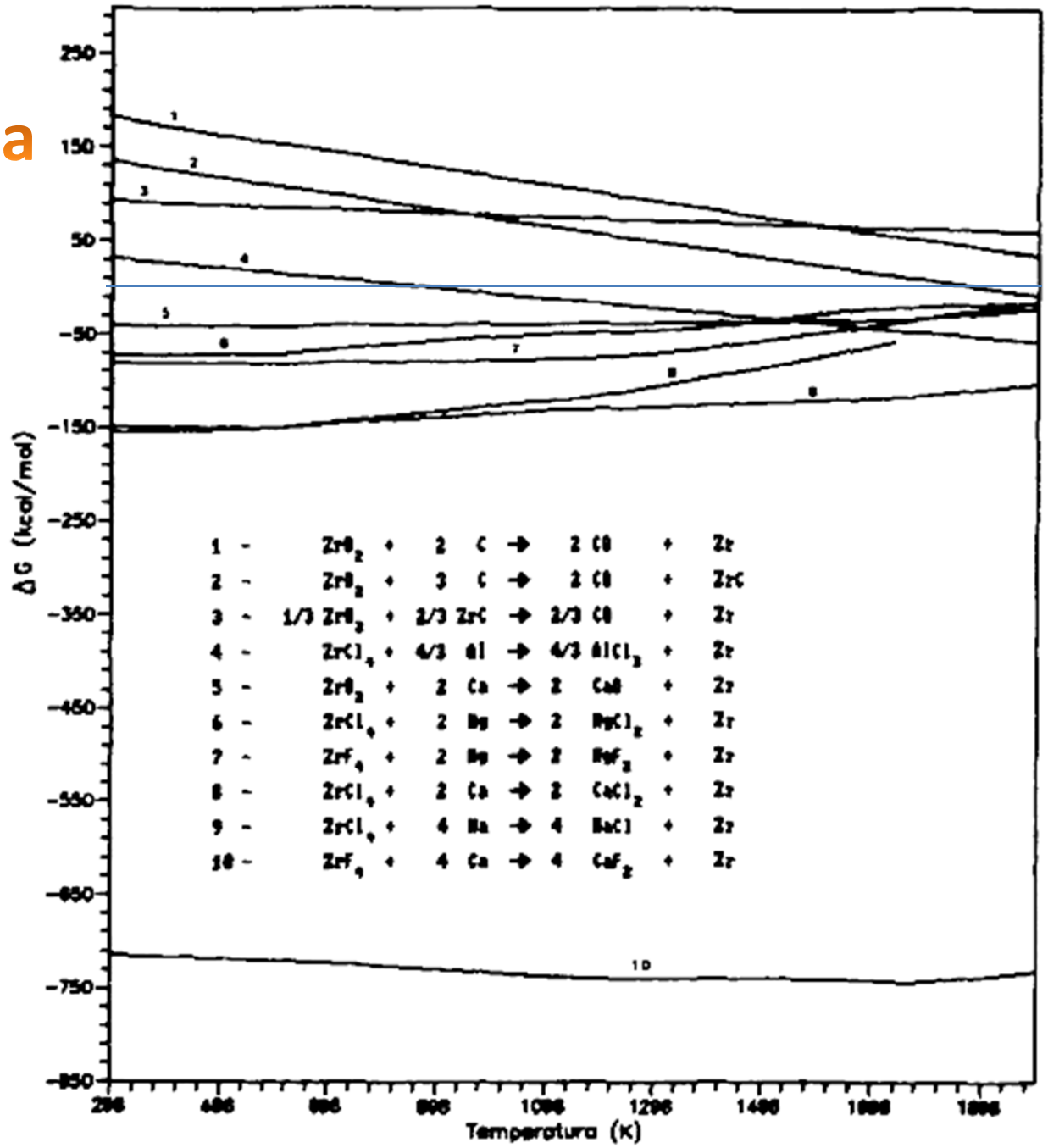
Processos de Obtenção

- Redução do óxido por metais alcalinos ou alcalino-terrosos.
- Redução do óxido por carbono ou carbeto.
- Redução do tetracloreto por Na, Ca, Mg ou Al.
- Redução do tetrafluoreto por Ca ou Mg.
- Redução de fluoretos duplos alcalinos por Na ou Al.
- Processos eletrolíticos.

Termodinâmica

-Termodinâmica para redução de haletos é favorável à T_{amb}

- Redução direta do ZrO_2 ao C só ocorre a temperaturas muito elevadas e o Zr é mais estável



Processos Kroll para o Zr

- Particularidades:

  - $ZrCl_4$ é sólido em T_{amb} – sublima a 500ºC
  - Deve-se separar Hf em aplicações nucleares.
  - Pré-tratamento do sal

Processos Kroll para o Zr

<u>Purificação</u>

- Atmosfera de hidrogênio: $FeCl_3$ –> $FeCl_2$
- Densificar e retirar impurezas

<u>Redução</u>

- Atmosfera inerte de Ar ou He

<u>Destilação</u>

- Alto vácuo
- Fundir $MgCl_2$(718ºC) e Mg (650ºC)