DESTILAÇÃO À VÁCUO DE ESPONJA DE TITÂNIO

FRANZ LUIZ LUKSCHAL AMARAL

CENTRO TÉCNICO AEROESPACIAL-INSTITUTO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO-DIVISÃO DE MATERIAIS

Este artigo trata da fase de purificação por destilação à vácuo de esponja de titânio obtida pela redução de tetracloreto de titânio com magnésio metálico - PROCESSO KROLL.

Serão fornecidos alguns dados de operações obtidos experimentalmente no "PROJETO TITÂNIO" conveniado entre o CTA e a CVRD, cujo programa visava sobretudo: testar os equipamentos usados na produção de titânio metálico; treinar uma equipe da CVRD, para a formação de um núcleo para produção industrial; checar parâmetros de operação; determinar a qualidade do produto obtido.

INTRODUÇÃO

O titânio é um metal de cor prateada, de alto ponto de fusão e o nono elemento mais abundante na crosta terrestre (Tab. I). É considerado um "metal reativo", devido à sua facilidade em se combinar com outros elementos, principalmente gases, o que torna obrigatório o uso de técnicas especiais para a sua obtenção, tais como: atmosfera inerte e vácuo; fusão à vácuo, etc.

ELEMENTOS METÁLICOS MAIS COMUNS NA CROSTA TERRESTRE (PARTES POR MILHÃO)			
Alumínio	81.300	Estrôncio	300
Ferro	50.000	Cromo	200
Cálcio	36.300	Níquel	80
Sódio	28.300	Cobre	70
Potássio	25.900	Estanho	40
Magnésio	20.900	Chumbo	16
Titânio	4.400	Urânio	4
Manganês	1.000	Prata	0,1

Tabela I. Fonte: Principles of Geochemistry-Brian Mason, Chapman e Hall, 1952.

Ele foi descoberto em 1790, por Willian Gregor e sua primeira utilização foi como ferro-liga, em siderurgia, a partir de 1906; como óxido, na forma de pigmento, em 1918; como óxido, cobrindo eletrodos em solda elétrica, em 1930. Como metal, só começou a ser utilizado a partir de 1948, quando foi produzido em escala industrial, pelo método idealizado por Wilhelm J. Kroll e desenvolvido pelo U.S. Bureau of Mines, durante a 2ª Guerra Mundial.

As principais características deste metal são: leveza, resistência mecânica, ductilidade e resistência à corrosão.

As suas ligas mais comuns possuem resistência mecânica superior às ligas de alumínio e bem próxima à dos aços inoxidáveis; no entanto, devido à sua elevada relação "resistência/peso" e por manter suas propriedades praticamente inalteradas até 400°C, seu uso na indústria aeroespacial tem crescido muito, substituindo as ligas de alumínio e vários aços.

Também é bastante indicado para a indústria naval, visto que resiste satisfatoriamente aos cloretos marinhos, sendo usado também em instalações de dessalinização de água do mar.

Na indústria química, usado principalmente no processo e no transporte de soluções cloradas; em galvanoplastia e nas indústrias petroquímicas, o emprego de ligas de titânio vem crescendo continuamente.

Seus principais minérios são o rutilo (TiO_2), a ilmenita ($FeO-TiO_2$-53%TiO_2) e o anatásio (TiO_2). O Brasil, através da Companhia Vale do Rio Doce (CVRD), controla cerca de 45% das reservas mundiais de anatásio, encontrado, principalmente, na região de Tapira/MG.

O Projeto Titânio surgiu na PMR no 2º semestre de 1965, quando foram iniciados os estudos para elaboração de um ante-projeto de desenvolvimento de processo, visando a produção de esponja de titânio em escala piloto no CTA, tendo-se em vista que, no mesmo ano a turma de engenheiros metalúrgicos do IME estava concluindo os estudos de produção de esponja em escala de laboratório.

O processo escolhido foi o KROLL-redução de tetracloreto de titânio por magnésio metálico, em atmosfera de argônio, obedecendo à reação característica:

$$TiCl_4 + 2Mg \rightarrow 2MgCl_2 + Ti$$

Como a esponja de titânio obtida pelo Processo Kroll absorve em seus poros, após a redução, quantidades variáveis de $MgCl_2$ e de Mg, há necessidade de uma operação de "purificação" da mesma e pode ser feita por lixiviação ácida, por destilação

à vácuo, por arraste gasoso ou por combinações dos métodos anteriores. Tanto no IME como no CTA optou-se pela "destilação à vácuo".

A Usina-Piloto do CTA foi projetada, a partir de dados divulgados pelo U.S. Bureau of Mines, para produzir 100kg de esponja por corrida. No decorrer dos trabalhos de desenvolvimento na PMR, os equipamentos originais foram sendo modificados; etapas de produção foram suprimidas ou conjugadas; a escala de produção ampliada para 200kg de esponja por corrida e, ao ser encerrado o Projeto Titânio, em 1977, o CTA obteve, junto ao INPI, uma patente de invenção, cobrindo o equipamento e o procedimento para a sua operação.

Entre 1977 e 1981, o CTA procurou encontrar um cliente que se interessasse pela absorção da tecnologia aqui desenvolvida.

Em 1981, foi assinado um convênio entre o CTA e a METAMIG-Metais de Minas Gerais, visando a transferência da tecnologia de produção de esponja de titânio, através da ampliação da escala de produção da Usina-Piloto do CTA para 450kg de esponja por corrida.

Durante a Primeira Fase do convênio citado, as instalações do CTA foram ampliadas sendo projetados e construídos novos equipamentos que não foram operados regularmente, devido a dificuldades financeiras da METAMIG que obrigaram-na a não dar início a Segunda Fase prevista: operação da Usina-Piloto, durante um ano, com uma corrida semanal de produção de esponja.

Em 1986, por iniciativa da própria METAMIG, o Convênio com o CTA foi transferido para CVRD - Companhia Vale do Rio Doce que deu início, a 15 Set 86, à execução da Segunda Fase do Programa de Trabalho, e visava :

- . verificar o comportamento do equipamento;
- . treinar uma equipe de operação pertencente à CVRD;
- . testar a qualidade da esponja obtida;
- . levantar parâmetros necessários ao projeto do primeiro módulo industrial produtor de esponja de titânio.

O Programa de Trabalho com a CVRD foi encerrado no dia 20 de novembro de 1987, tendo sido atingidos todos os objetivos propostos e que foram ultrapassados pois a capacidade do reator foi ampliada de 450kg para 750kg de esponja por corrida e o reator original foi aperfeiçoado, no tocante à forma e posição do condensador, simplificando-se a sua operação e sua limpeza.

DESTILAÇÃO À VÁCUO DE ESPONJA DE TITÂNIO

Como já citado anteriormente, o Processo Kroll pode ser dividido em duas fases: na primeira, denominada redução, obtem-se o titânio metálico na forma de esponja que, ao final da operação, contém oclusa em seus poros, uma quantidade de magnésio residual, visto que este é carregado, antes do início da operação, com cerca de 25% além do necessário estequiométricamente, para que a reação se processe completamente; e também uma quantidade de $MgCl_2$, o subproduto da redução, que nesta fase é sifonado periodicamente do interior do reator para, além de aumentar a superfície de contato entre o magnésio líquido e o $TiCl_4$ gasoso, aumentando a cinética da reação, também diminuir sua quantidade a ser destilada posteriormente.

Nesta fase, 3 parâmetros devem ser controlados :

a). a pressão interna do reator: deve ser mantida abaixo de 9804 Pa ($100g/cm^2$), pois estando o reator operando a 850°C uma elevação de pressão acima deste valor poderia causar deformação da retorta, o que dificultaria sua retirada do Forno;

b). a temperatura de trabalho: é de cerca de 850°C, obtida pelo controle da vazão de $TiCl_4$;

c). a vazão de $TiCl_4$: varia de acordo com a seção do reator usado na operação. No caso do reator usado no Convênio CTA/CVRD, cuja seção era de $0,78m^2$, a vazão devia ser mantida, sempre que possível, em torno de 0,028kg/s (100kg/h).

A segunda fase, "Destilação da Esponja de Titânio", é realizada sob vácuo com o intuito, não somente, de proteger a esponja de reações indesejáveis, principalmente com gases atmosféricos (nitrogênio, hidrogênio e oxigênio), mas também para facilitar a retirada do Mg e do $MgCl_2$ retidos na esponja, em temperaturas mais baixas que suas temperaturas de vaporização, à pressão atmosférica.

Análise da Destilação à Vácuo

Para se conseguir purificar a esponja de titânio, deve-se trabalhar, levando-se em consideração 04 (quatro) parâmetros principais:

1. temperatura de trabalho;
2. quantidade e composição da carga;
3. tempo à temperatura de trabalho;
4. pressão (ou vácuo).

Temperatura de Trabalho

À temperatura em torno de 900°C, as pressões de vapor tanto do magnésio quando do $MgCl_2$ são relativamente altas (Tab. II)

T (°C)	PRESSÃO DE VAPOR Pa (mmHg)			
	Mg		$MgCl_2$	
700	667	(5)	-o-	
800	3335	(25)	293	(2,2)
900	10670	(80)	1067	(8)
1000	33350	(250)	10670	(80)

Tabela II. Variação de pressão de vapor do Mg e do $MgCl_2$ c/a temperatura (1).

A temperatura que mostrou dar um maior rendimento à operação foi a de 950°C sob vácuo inferior a 2,67 Pa (20μmHg) dentro do reator. Esta temperatura deve ser mantida, não se deixando ultrapassar este valor, pois a 1.085°C (2), ocorre formação de eutético Fe-Ti, pelo contato entre aço carbono do reator e a esponja de titânio, podendo conduzir à destruição do equipamento.

Quantidade e composição da carga

Logicamente, a quantidade de Mg e $MgCl_2$ ser destilada deverá ser a menor possível e isto se consegue, no caso do $MgCl_2$, através dos "vazamentos" periódicos que são efetuados na etapa "redução". No caso do Mg, que é carregado com excesso em relação à quantidade estequiométrica, n

se consegue eliminá-lo de forma efetiva e mesmo após a "destilação à vácuo", ainda se observa na esponja, um resíduo de no mínimo 0,04%.

Uma observação importante com relação à quantidade de Mg a ser destilado, é que esta não deve ser muito elevada comparada à do $MgCl_2$, visto que, tendo o Mg uma pressão de vapor a 950°C, maior que a do $MgCl_2$ à mesma temperatura, este irá se condensar preferencialmente ao segundo, agregando-se às partes refrigeradas do "condensador", dificultando sua retirada após a operação. Por isso deve-se procurar manter uma certa quantidade de $MgCl_2$ superior à do Mg, para que este dificulte a passagem dos vapores de Mg que se formam nos capilares da esponja e possa, então, se condensar quase que simultaneamente com o Mg, facilitando assim a etapa final de "limpeza do condensador". Além disto, serve também para minimizar o perigo de incêndio, causado pelo magnésio que é um elemento pirofórico, quando finamente dividido, entrando em ignição pelo contato com as ferramentas usadas para arrancá-lo. Para evitar isto, faz-se uma "aeração" no reator após este estar completamente frio, para que haja uma oxidação lenta do material pirofórico. A "aeração" consta de se evacuar o reator e enchê-lo, em seguida, com ar seco, que deve ser introduzido lentamente. Esta operação deve ser repetida cerca de 3 vezes.

Nesta etapa de destilação à vácuo, ocorrem principalmente três fases :

1. Desgaseificação;
2. Evaporação na superfície limite do Mg e do $MgCl_2$;
3. Evaporação dos capilares [3].

Tempo à Temperatura de Trabalho

Este parâmetro é de difícil controle, pois as cargas a serem destiladas variam de uma corrida para outra mas, um valor considerado aceitável, obtido após várias experiências, indicam de uma maneira geral, que a taxa de remoção do Mg e $MgCl_2$ está na faixa de 0,00236kg/s (8,5kg/h) à temperatura de 950°C e sob vácuo inferior à 2,67 Pa (20umHg).

Em geral, para a produção de 700kg de esponja de titânio por corrida, as cargas de Mg e $MgCl_2$ a serem destiladas, giram em torno de 150 a 180kg e de 190 a 230kg, respectivamente, num tempo de operação que varia entre 40 e 46 horas.

Um fenômeno muito importante que pode ocorrer ao final da operação e que deve ser evitado, é conhecido como "GETTERING" e ocorre quando a esponja possui apenas Mg e $MgCl_2$ residuais e passa, então, a atuar como uma absorvedora de gases, produzindo um vácuo maior que aquele alcançado pelo sistema de vácuo, contaminando-se pelos gases sugados através da mesma [4].

Para evitar isto, aos primeiros sinais deste fenômeno, deve-se primeiramente isolar o reator do sistema de vácuo e, logo em seguida enchê-lo completamente com argônio, encerrando-se a operação.

Pressão (ou vácuo)

Na fase de destilação à vácuo, procura-se trabalhar com as menores pressões possíveis. Nos trabalhos realizados no CTA, estas variam na faixa de 0,67 a 2,67 Pa (5 a 20μmHg).

SISTEMA DE VÁCUO DO PROJETO

Circuito de Alto Vácuo

Este circuito era composto de 03 bombas de vácuo, sendo uma mecânica e duas do tipo "Roots". A bomba mecânica de pistão rotativo, era da marca HF, modelo S400, com vazão de 6667ℓ/min (400m³/h), ligada em série com as duas bombas do tipo Roots, marca SHIMADZU, tendo a primeira uma vazão de 2500ℓ/min (1500m³/h) e a segunda com 58300ℓ/min (3500m³/h), sendo que intercaladas entre as bombas haviam válvulas de retenção e entre a 2ª Roots e o reator havia um filtro de poeiras, cuja finalidade era proteger as bombas de resíduos não condensados no equipamento de destilação.

Circuito de Contra-Vácuo

Este circuito composto somente por uma bomba mecânica de palhetas rotativas, marca PFEIFFER, modelo KA 150, com vazão 2500ℓ/min (150m³/h), é usada para evitar que, estando o reator à uma temperatura em torno de 950°C e sob vácuo no seu interior de até 0,67 Pa (5μmHg), este pudesse entrar em colapso, caso não se compensasse a pressão externa com um vácuo dentro do forno.

Sem este cuidado, fatalmente a retorta (corpo onde se realiza a operação), que é construída de aço carbono, sofreria grandes deformações que impossibilitariam a sua reutilização.

Além de proteger o reator, o "contra-vácuo" protege também os elementos resistivos do forno aumentando suas vidas úteis.

O óleo de vácuo usado nas bombas dos dois circuitos foi o "SHELL - TALPA 30", que mostrou servir para o propósito a que foi solicitado, embora sua troca periódica seja necessária, em virtude de le reagir com os gases clorados provenientes do reator que o atacam, diminuindo sua eficiência.

REATORES PARA DESTILAÇÃO À VÁCUO

O "Projeto Titânio" realizado no CTA em convênio com a CVRD, primeiramente, fez uso do reator que havia sido projetado e construído no projeto conveniado entre o CTA e a METAMIG-Metais de Minas Gerais S/A.

Este reator (Foto 1), era composto do que denominou-se de "retorta", parte inferior onde se processava a reação de redução com consequente formação da esponja de titânio e, na parte superior, o "condensador" ou "cabeça refrigerada", onde se condensavam o Mg e o $MgCl_2$ destilados da esponja. Este reator foi usado 26 vezes e produziu cerca de 13 toneladas de esponja de titânio, sendo que após a 14ª operação verificou-se a necessidade de efetuar-se a troca do fundo da "retorta" por outro, refazendo-se a espessura original da parede (0,013m) da retorta que é desgastada pelas sucessivas oxidações, principalmente durante os períodos de redução e de retirada do forno, quando atuam as condições atmosféricas.

Seu "condensador" (Foto 2-A) era horizontal e continha um "pescoço" (Foto 2-B) que o ligava à retorta e por onde passavam os gases quentes destilados que em contato com suas paredes, condensavam-se.

Após 18 operações com este reator, passou-se

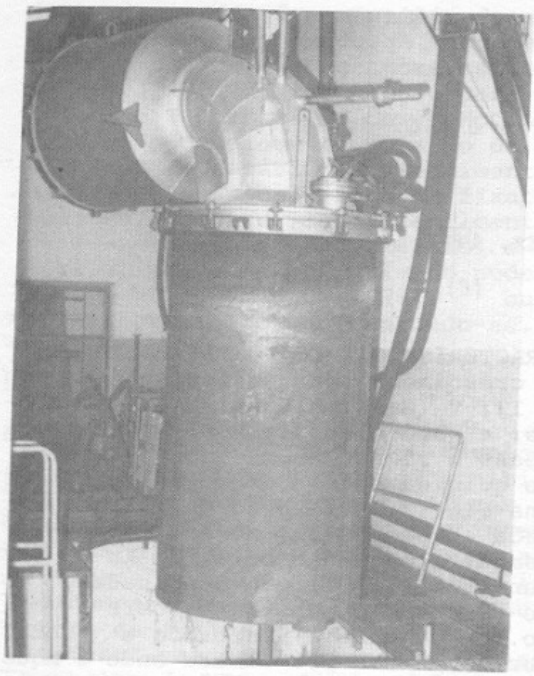

Foto 1. Reator de redução/destilação em vácuo para produção de titânio.

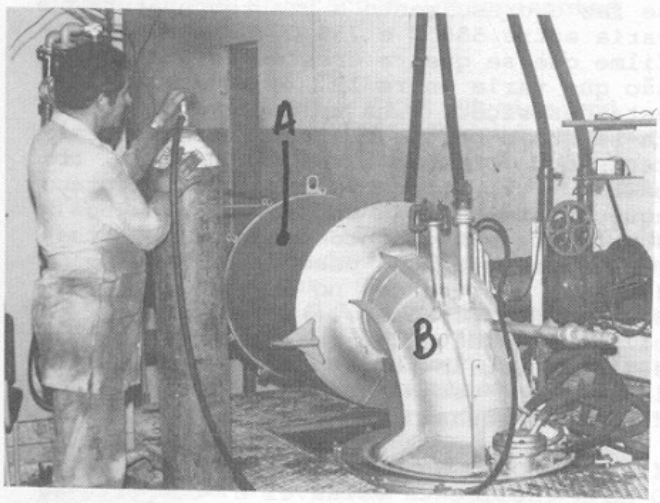

Foto 2. Condensador em operação.
A. Condensador; B. Pescoço do condensador.

a trabalhar com outro equipamento projetado e construído no CTA e que não continha mais o "pescoço", pois o novo "condensador" (Foto 3-C) passou a ser vertical, alojando-se diretamente sobre a retorta, sendo mais refrigerado que o anterior pois, além de camisas de refrigeração à água na lateral e na parte superior, contava também com uma serpentina d'água e um conjunto de duas chicanas superpostas, que visavam, sobretudo, trocar calor com os gases quentes e forçar sua passagem junto às paredes refrigeradas do "condensador", condensando-se.

Este reator realizou 07 corridas e produziu cerca de 4 toneladas de esponja.

CONCLUSÕES

No processo KROLL, para obtenção de titânio

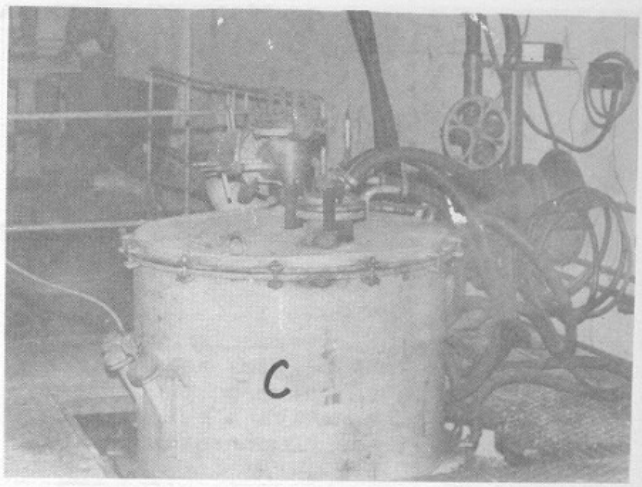

Foto 3. Reator para produção de titânio com condensador vertical (C).

metálico, deve-se manter um controle permanente, principalmente da temperatura e pressão, nas suas duas fases: "redução" e "destilação à vácuo" e na etapa final, de limpeza do "condensador", é necessário muito cuidado para evitar-se a ignição do Mg condensado que pode provocar sérios acidentes.

Apesar da passagem da escala de laboratório para a piloto, não se verificou alterações significantes quanto à qualidade da esponja produzida, permanecendo dentro dos padrões internacionais (Quadro I).

	Ti	Fe	Cl	Mn	Mg	Si	N	C	H	O	HB 10/1.500
Classe TS-140	99,3	0,20	0,15	0,05	0,08	0,03	0,03	0,03	0,05	0,15	121/140
Esponja CTA	*	0,03	N.A.	0,006	0,05	0,01	0,007	0,03	0,0012	0,056	130

Quadro I. Análise de esponja de titânio do CTA.

Obs.: Padrão JIS-H-2151 (Japanese Industrial Standard)
*Restante ; N.A. - Não Analisado

A finalidade deste trabalho foi comentar, superficialmente, a fase de "DESTILAÇÃO À VÁCUO DE ESPONJA DE TITÂNIO", introduzindo-se alguns dados obtidos no "Projeto Titânio", desenvolvido entre o CTA e a CVRD.

REFERÊNCIAS

|1| ZELIKMAN A.N. et all. "Metallurgy of rare metals", Translated from Russian by ISRAEL PROGRAM FOR SCIENTIFIC TRANSLATIONS, Second Edition, 1966, pag. 192.

|2| HANSEM M. "Constitution of binary alloys", Second Edition, pag. 725.

|3| NODA T. "Titanium from slag in japan"; Paper presented at annual Meeting of the American Institute of Mining Metallurgical and Petroleum Engineers, N.Y. City, Feb. 1964, pag. 11.

|4| MARK W. M. et all. "Methods for improving quality of titanium sponge produced by the kroll process", Nov. 1954, vol. 50, nº 11, pag. 581

|5| ROVER C.F.S. et all. "Novo equipamento de redução e destilação à vácuo na produção de esponja de titânio", contribuição técnica apresentada no XXVI Congresso Anual da ABM, Jun. 1971, vol. 14, nº 3.