

BR 8715359
INIS-BR-776

"ASPECTOS DA CLOSAÇÃO REDUTORA DE CONCENTRADOS DE PIRROCLORO"

DANTON RELENO GAMBINO
Eng. Metalúrgico, MSc-Professor do Departamento de Metalurgia
da UOP - MG.

EDUARDO A. BROCCHI
Eng. Metalúrgico, Ph.D - Professor Assistente do Departamento
de Ciência dos Materiais e Metalurgia da FUC/RJ.

ABSTRACT

Reduction chlorination experiments were carried out with two different Brazilian pyrochlore concentrates in order to evaluate the effects of some variables on the extent of the niobium pentoxide gasification as well as to compare the behavior of the concentrate under the same chlorination conditions.

Kinetic curves were obtained with the main variables being temperature and percentage of reducing agent.

Analysis of the condensed material in terms of Nb_2O_5 indicated that chlorination can be used to produce niobium pentoxide.

2. INTRODUÇÃO

Devido a crescente utilização de componentes mais sofisticados por parte de alguns setores da indústria (ex: aeroespacial, hólica, eletrônica e nuclear), os quais são em muitos casos constituídos de materiais contendo nióbio, torna-se necessário a introdução e aprimoramento de processos que viabilizem a produção de tais materiais em condições técnica e economicamente favoráveis.

A Figura 1 apresenta um fluxograma ilustrativo do esquema de produção de materiais portadores de nióbio e suas principais aplicações (1). Cabe também mencionar as possibilidades de utilização do óxido de nióbio na indústria do lantân (sob forma de adição), na indústria de catalizadores (em substituição ao pentóxido de vanádio) e na produção de ferro-nióbio e níquel-nióbio de alta pureza.

A parte superior do fluxograma refere-se às aplicações do nióbio na indústria siderúrgica sob a forma de Fe-Nb "standard". A fabricação desta liga é normalmente realizada por redução alumino-térmica de uma mistura de concentrado de pirocloro e minério de ferro. Por outro lado, para obtenção de Nb₂O₅ - matéria prima necessária para produção de produtos mais sofisticados contendo nióbio - existe uma série de processos que podem ser empregados. Entre aqueles que possuem boas possibilidades de se tornarem economicamente viáveis em escala industrial encontram-se os métodos de cloração. No caso do Brasil, o emprego deste processo seria de grande interesse devido a disponibilidade e baixo custo do cloro no mercado interno.

Considerando ainda que o Brasil é o maior detentor das reservas mundiais de nióbio, torna-se necessário o desenvolvimento e conhecimento dos métodos que possam viabilizar o tratamento químico dos concentrados.

O objetivo deste trabalho é então estudar a cloração redutora quando aplicada em concentrados de pirocloro nacionais (Araxá e Catalão) tendo em vista a análise do efeito da temperatura e da porcentagem de agente redutor (% C) sobre a cinética de gaseificação do pentóxido de nióbio.

2. DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

A linha de cloração utilizada para a realização deste trabalho está esquematizada na Figura 2.

Como pode ser observado o cloro e o nitrogênio eram admitidos no forno pela parte superior do mesmo após serem desumidificados e terem seus fluxos controlados por rotâmetros.

A reação se processava em um cadinho de alumina apoiado por um fio de platina e o procedimento experimental consistia em aquecer a carga em uma atmosfera de nitrogênio até a temperatura desejada. O fluxo de nitrogênio era então substituído por um fluxo de cloro de 0,15 l/m. Após tempos determinados de reação o fluxo de cloro era interrompido e a amostra retirada do forno. Em alguns ensaios as amostras, após serem pesadas, eram introduzidas novamente no reator onde os testes de cloração eram reiniciados adotando-se o mesmo procedimento.

As amostras iniciais eram briquetes cilíndricos (h = 10,0mm), constituídos de concentrado de pirocloro e grafite, os quais foram confeccionados sem a presença de aglutinante.

A quantidade utilizada de cada um destes sólidos foi calculada em função da massa específica dos mesmos (4,08 g/cm³ e 2,25 g/cm³), tendo em vista se obter amostras semelhantes (mesmo volume e porosidade).

A Tabela 1 apresenta o peso total médio das amostras em função da porcentagem de grafite na mistura.

TABELA 1

Peso total das amostras em função da VC_2 (volume das amostras = 0,79 cm³ - porosidade = 30%).

% Grafite	10	20	30
Peso da Amostra (gr)	2,14	2,04	1,94

Os concentrados de piroloro utilizados neste trabalho são oriundos de Araxá (MG) e Catalão (GO) e as suas composições médias estão apresentadas na Tabela 2.

TABELA 2

Composição média dos concentrados de piroloro utilizados neste trabalho.

Componente	Concentrado	
	Araxá	Catalão
Hb ₂ O ₃	61,2	51,3
BaO	16,0	13,3
Fe ₂ O ₃	8,3	7,5
MnO	-	7,2
TiO ₂	2,3	4,5
NaO	0,2	2,6
CaO	2,3	1,1
Ta ₂ O ₅	0,2	0,2
(TR) ₂ O ₃	4,3	5,5
Outros	5,2	6,8

As análises qualitativas e quantitativas foram efetuadas por Difração e Fluorescência de Raios-X respectivamente. As amostras parcialmente reagidas (resíduos de cloração) eram mergulhadas em água deionizada de modo a solubilizar os cloratos não voláteis. Após as etapas de dissolução e filtração eram obtidos um resíduo (o qual era cuidadosamente em vista a eliminação do carbono não reagido) e um licor contendo os cloratos solúveis. O material sólido finalmente obtido era destinado para a confecção de pastilhas vítreas necessárias para as análises quantitativas de Hb₂O₃(2). O licor proveniente da filtração era evaporado visando a obtenção de um sal residual, que era então analisado por Difração de Raios-X.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Cloração do Concentrado de Araxá

As figuras 3.4 e 3.5 apresentam as curvas cinéticas das reações de cloração em termos da "a perda de peso total da amostra versus tempo" para diferentes condições experimentais.

Foi observado que, para experimentos a 600°C (com qualquer teor inicial de carbono) e a 700°C e 800°C (com amostras contendo 10% C), ocorre um ganho de peso das amostras nos primeiros minutos de reação. Percebe-se também (figura 3) que para menores percentagens de carbono na amostra inicial maior é o tempo necessário para que uma perda de peso seja caracterizada (aproximadamente 5,10 e 20 minutos para testes com 10,20 e 10% C, respectivamente).

Tais observações indicam que a formação de cloratos não voláteis (principalmente BaCl₂) se inicia a partir da admissão de cloro no forno, sendo então responsável por um acréscimo de peso nas amostras sempre que as condições experimentais não favoreçam, nos primeiros minutos de reação, a volatilização simultânea (e rápida) de outros cloratos.

Entretanto, em condições experimentais mais agressivas (700-800°C e 20 ou 30% C₁), os cloretos voláteis (principalmente NbCl₅ e TaCl₅) são também formados em taxas e quantidades suficientes para que se caracterize uma perda de peso total da amostra desde o início da reação.

As Figuras 3, 4 e 5 indicam também que o efeito da percentagem inicial de carbono sobre a perda de peso total da amostra é mais significativo para experimentos à 600°C (Fig. 3). Para testes à 700°C e 800°C a quantidade percentual reagida atinge, por exemplo, o valor de 50% em aproximadamente 30 minutos (Fig. 4) e 28 minutos (Fig. 5), independentemente da percentagem de carbono inicial.

As Figuras 6, 7 e 8 apresentam as curvas cinéticas de gaseificação do pentóxido de nióbio para diferentes condições experimentais.

Pode-se observar que para todas as temperaturas um aumento na percentagem inicial de carbono é responsável por um acréscimo na percentagem reagida de pentóxido de nióbio, sendo este efeito mais significativo para testes à 600°C.

Observa-se também que em todos os testes a taxa de reação (g Nb₂O₅ gaseificado/min) diminui progressivamente a partir de um determinado tempo (que varia em função das condições experimentais). É atribuído para este fato a formação de uma camada de cloreto(s) sólido(s) no redor de grãos ainda não reagidos, que dificulta o progresso da reação (3).

Cabe mencionar que nos difratogramas dos resíduos, obtidos a partir da evaporação do licor proveniente da lavagem de amostras parcialmente reagidas, foram identificadas nitidamente as raízes correspondentes ao BaCl₂ (cartão ASTM 1-1177) e BaCl₂·2H₂O (cartão ASTM 11-137).

Para os testes realizados a 700°C e 800°C percebe-se uma tendência da estabilização da percentagem de Nb₂O₅ gaseificado em torno de 80-90%. Além da formação de cloretos não voláteis, este fato deve estar associado com uma diminuição no grau de contato entre carbono e concentrado, que é causado pelo aumento da porosidade da amostra a medida que a reação se desenvolve, como também com a formação de uma camada rica em carbono não reagido (em excesso), que dificulta a penetração do cloro para o interior da amostra (4). Por sua vez, as variações e os níveis de influência destes mecanismos devem estar relacionados com as condições experimentais (variáveis do processo), entre as quais se inclui as dimensões da amostra.

O efeito da temperatura sobre o percentual do pentóxido de nióbio gaseificado em 40 minutos, para amostras com 10, 20 e 30% C₁, está apresentado na Figura 9.

É possível observar que a percentagem de Nb₂O₅ é mais sensivelmente influenciada para variações de 600°C - 700°C em amostras com 10 e 20% C₁. Nota-se também que para clorações à 800°C a percentagem gaseificada de Nb₂O₅, praticamente não se altera com o acréscimo de 20% para 30% C₁.

Tais fatos indicam que a variação decorrente de um acréscimo da temperatura diminui para maiores % C₁ assim como para clorações em altas temperaturas o efeito do aumento de % C₁ tende a ser menos significativo.

3.2 Cloração do Concentrado de Catalão

As Figuras 10 e 11 apresentam as curvas cinéticas da cloração do concentrado de Catalão em termos da "perda de peso total da amostra versus tempo" para diferentes condições experimentais.

Estas figuras mostram que em todas as condições ensaiadas uma perda de peso total só é caracterizada após alguns minutos de cloração. Conforme previamente discutido este fato indica a rápida formação de cloretos não voláteis, a qual é responsável por um acréscimo no peso total das amostras no início da reação.

Uma comparação com os resultados obtidos com o concentrado de Argé (onde em condições experimentais semelhantes não foi identificada

sem um acréscimo de peso no início da reação) permite concluir que a presença adicional de Na_2O no concentrado de Catalão é responsável pela diferença de comportamento entre estes dois materiais na cloração. Neste caso, além da formação do cloreto sólido é possível a retenção de algum cloreto de ferro através da formação de um complexo do tipo "sal duplo" (5-7). É interessante mencionar que os difratogramas resultantes da análise dos resíduos (obtidos a partir da evaporação de licores proveniente da lavagem das amostras parcialmente reagidas) não tiveram uma interpretação adequada, devido a impossibilidade de identificação das fases presentes. Este fato parece confirmar a possibilidade de formação de cloretos complexos não voláteis a partir da presença do cloreto de níbio.

As figuras 10 e 11 indicam também que para 700°C e 800°C o efeito da $\% \text{C}_1$ não pode ser considerado significativo no que diz respeito a percentagem da perda de peso total da amostra.

As curvas cinéticas relacionadas com a gaseificação percentual de Nb_2O_5 contida no concentrado estão apresentadas nas Figuras 12 e 13.

Observa-se que para testes à 700°C um acréscimo de 20 para 30% C_1 é responsável por um aumento na percentagem de pentóxido de níbio (Fig. 12). Por outro lado, para experimentos a 800°C e efeito da $\% \text{C}_1$ é inexistente entre estes mesmos níveis (Fig. 13).

O efeito da temperatura sobre o percentual de Nb_2O_5 reagido, para 10 e 40 minutos de reação, está apresentado na Figura 14.

Nota-se que a variação decorrente de um acréscimo de temperatura de 700°C para 800°C é menos significativo para 30% C_1 .

Estes resultados (Figuras 12, 13 e 14) se assemelham qualitativamente àqueles obtidos com o concentrado de Araxá (Figuras 7, 8 e 9), confirmando que o efeito da $\% \text{C}_1$ diminui com o acréscimo da temperatura de cloração, assim como o efeito da temperatura é menos significativo para maiores $\% \text{C}_1$.

3.3 Estudo Comparativo entre as Clorações dos Concentrados de Araxá e Catalão.

As curvas das Figuras 4,5 (Araxá) e 10,11 (Catalão) indicam que a formação de cloretos não voláteis ocorre preferencialmente durante a cloração do concentrado de Catalão. Este fato está associado com a presença do Na_2O neste concentrado e a consequente formação do cloreto de sódio, o qual é responsável por uma evolução mais lenta da perda de peso total da amostra. Por exemplo, para testes com amostras contendo 20% C_1 realizados à 700°C e 800°C as quantidades percentuais reagidas em 30 minutos de reação são respectivamente 42,9% (Araxá)-30,0 (Catalão) e 57,0 % (Araxá)-41,0 % (Catalão).

Por outro lado, a velocidade de gaseificação do pentóxido de níbio ocorre mais rapidamente para o concentrado de Catalão (Figuras 12 e 13) em comparação com o concentrado de Araxá (Figuras 7 e 8). Neste caso, é possível supor que a retenção de alguns elementos, através da formação de cloretos complexos não voláteis, favorece a evolução dos cloretos e oxí-cloretos de níbio. Tais fatos sugerem que um estudo mais fundamental seja desenvolvido de maneira a elucidar o mecanismo e a influência da formação de cloretos complexos não voláteis na taxa de gaseificação do pentóxido de níbio.

Uma comparação entre os resultados obtidos nos testes de cloração com concentrados de Araxá e Catalão está apresentada na Figura 15.

Observa-se que para todas as condições experimentais representadas o concentrado de Catalão mostra-se mais sensível à ação do cloro. Este fato deve ser interpretado como uma consequência da diferença existente entre os dois concentrados no que diz respeito a velocidade de gaseificação do pentóxido de níbio.

Uma análise geral sobre os resultados obtidos neste trabalho sugere que para fins práticos a cloração deve ser efetuada em temperaturas acima de 700°C utilizando amostras com um mínimo de 20% C_1 . Mais res percentagens de pentóxido de níbio reagido podem também serem ob

tidas alterando-se a porosidade e/ou as dimensões das amostras (8) assim como utilizando-se um carvão mais ativo do que o grafite puro.

3.4 Material Condensado

Tende em vista de avaliar a possibilidade de utilização do método de cloração como produtor de pentóxido de nióbio, um ensaio de experimentação foi realizado com amostras de concentrados, onde o material obtido no condensador era calcinado de maneira a transformar os cloratos e oxí-cloratos obtidos em Nb_2O_5 .

Embora nenhum cuidado especial tenha sido dedicado ao controle da temperatura do condensador, as análises de amostras de material por difração de Raios-X mostraram a presença marcante do pentóxido de nióbio (cartão ASTM 30-804 e 27-1311) ao mesmo tempo que as análises quantitativas por Fluorescência de Raios-X apresentaram teores de Nb_2O_5 entre 93,3 e 97,31, para o material oriundo da cloração do concentrado de Araxá, e > 98 para o condensado calcinado proveniente do concentrado de Catalão.

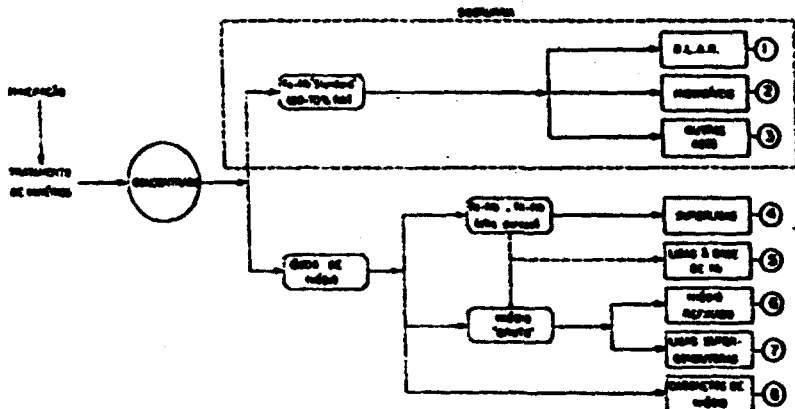
4. CONCLUSÕES

- A presença de certos elementos nos concentrados de pirocloro é responsável pela formação de alguns cloratos não voláteis que, dependendo das condições experimentais, podem caracterizar um aumento no peso total da amostra nos primeiros minutos da cloração.
- Devido a presença do Na_2O este fato é mais significativo no concentrado de Catalão que se caracteriza então por uma perda de peso total mais lenta em comparação com o concentrado de Araxá.
- A retenção de certos elementos através da formação de cloratos complexos não voláteis parece favorecer a evolução dos cloratos e oxí-cloratos de nióbio, uma vez que a velocidade de gasificação do Nb_2O_5 contido no concentrado de Catalão é maior, em comparação com aquela do concentrado de Araxá.
- A maior rapidez de gasificação de Nb_2O_5 contido no pirocloro de Catalão permite, dentro de certas condições estudadas, o consumo praticamente total deste componente. Após 40 minutos da reação à 800°C com 20% O_2 a quantidade percentual reagida é 97%. Nas mesmas condições experimentais a percentagem reagida de Nb_2O_5 contido no pirocloro de Araxá é cerca de 78%.
- Os resultados obtidos indicam que a variação (em termos de % Nb_2O_5 reagido) provocada por um acréscimo de temperatura é menos significativa para maiores % O_2 . Ao mesmo tempo, o efeito de % O_2 diminui para maiores temperaturas.
- Os teores de Nb_2O_5 obtidos nas análises do material condensado calcinado, indicam que o método de cloração pode ser utilizado na produção deste óxido, especialmente se aplicado em concentrações dos ricos.

5. BIBLIOGRAFIA

- (1) BROCCHI, E.A. e FREITAS, L.R. - "Os métodos de cloração e seu emprego na metalurgia extrativa do nióbio", Anais do XXXIX Congresso Anual da ABM, pp. 79-94, Belo Horizonte - 1984.
- (2) PARKER, R.J. e BROCCHI, E.A. - "Analysis of Nb and Ta in slugs by X-Ray fluorescence spectrometry", Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Vol. 90, pp. C111-C112, Sep./1982.
- (3) FREITAS, L.R. e AJERSCH, F. - "Cloração do óxido de nióbio em presença de CO ", Anais do X Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia, pp. 537-46, Belo Horizonte-1984.
- (4) BROCCHI, E.A. - "Cloração redutora do pentóxido de nióbio", Anais do X Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia, pp. 529-36, Belo Horizonte-1984.

- (5) HENDERSON, A.W.; MAY, S.L. e HIGGIE, R.B. - "Chlorination of euxenite concentrates", Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 50, nº 4, pp. 611-2, Abril/1958.
- (6) MAY, S.L. ; YENS, J.L. ; HENDERSON, A.W. e CRUICKSHANK, W.G. - "Extractive metallurgy of euxenite", Unit States Bureau of Mines, R.I. nº 5531-1959.
- (7) HENDERSON, A.W. - "Chlorination of ores and concentrates, as applied to extracting tantalum, columbium and tungsten", Journal of Metals, vol. 16, pp. 155-60, Feb./1964.
- (8) BROCCHI, E.A. e JEFFES, J.M.E. - "Reduction chlorination of Nb-Ta bearing slag and a Brazilian pyrochlore concentrate", Anais do Mineral Processing and Extractive Metallurgy-DMM, pp. 161-70, Kurang/1984.
- (9) WHALLEY, B.J.P. ; INGHAM, T.R. e MARIER, P. - "The preparation of NbCl₅ from ore concentrates of columbium Mining Products Limited, Ont. QUE.", Department of Mines and Technical Surveys, Mines Branch Investigation Report IR 60-123, Ottawa, Canada ; Dec./1960.
- (10) HARRIS, P.M. e JACKSON, D.V. - "Investigations into the recovery of niobium from Urina Mill deposit", Transaction of the Institution of Mining and Metallurgy, vol. 75, pp.C95-C111, 1966 .
- (11) OLSEN, R.S. e BLOCK, F.E. - "The chlorination of Columbite in a fluidised-bed reactor", Chemical Engineering Progress Symposium Series, vol. 66(105), pp. 225-8, 1970.
- (12) HABAASHI, F. e MALINSKY, I. - "Technical niobium oxide from pyrochlore", Canadian Institute of Metals Bulletin, vol. 68, 85-90, Sep./1975.



- ① Cabos para linhas aéreas, cabos para a indústria automobilística e estruturas especiais (pontes, torres, torres de transmissão etc....)
- ② Componentes para a indústria química
- ③ Peças para ferrovias, túneis e estações
- ④ ⑤ Linhas para as indústrias petroquímica, naval e aeronáutica
- ⑥ Materiais para as indústrias eletrônicas, química substituídos e sintéticos e outros
- ⑦ Cabos para linhas de transmissão e cabos supercondutores
- ⑧ Material para torres e postes de rede

Nota: Alguns dos produtos de energia pertencem ao grupo C das atividades industriais

FIGURA 2 - LAMA DE CLORACAO

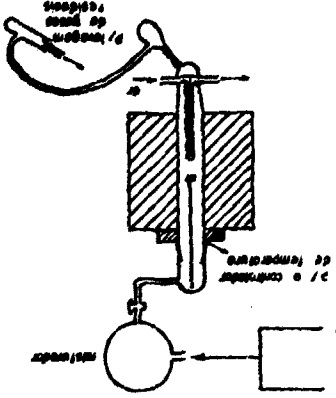
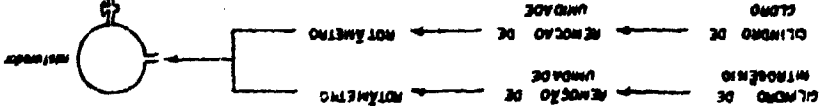


FIGURA 3 - EFEITO DA %Ci

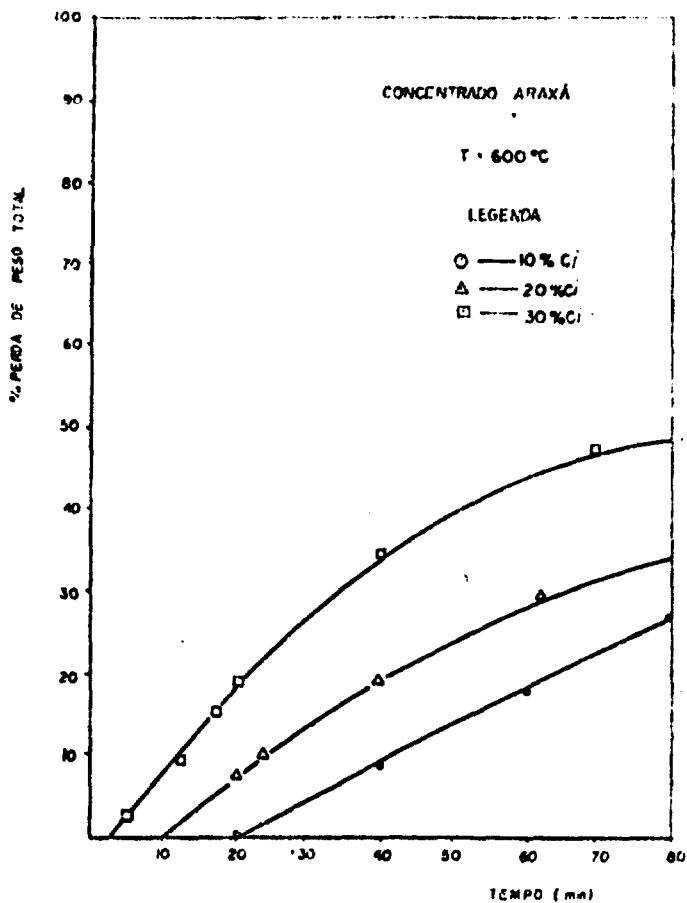


FIGURA 4 - EFEITO DA %CI

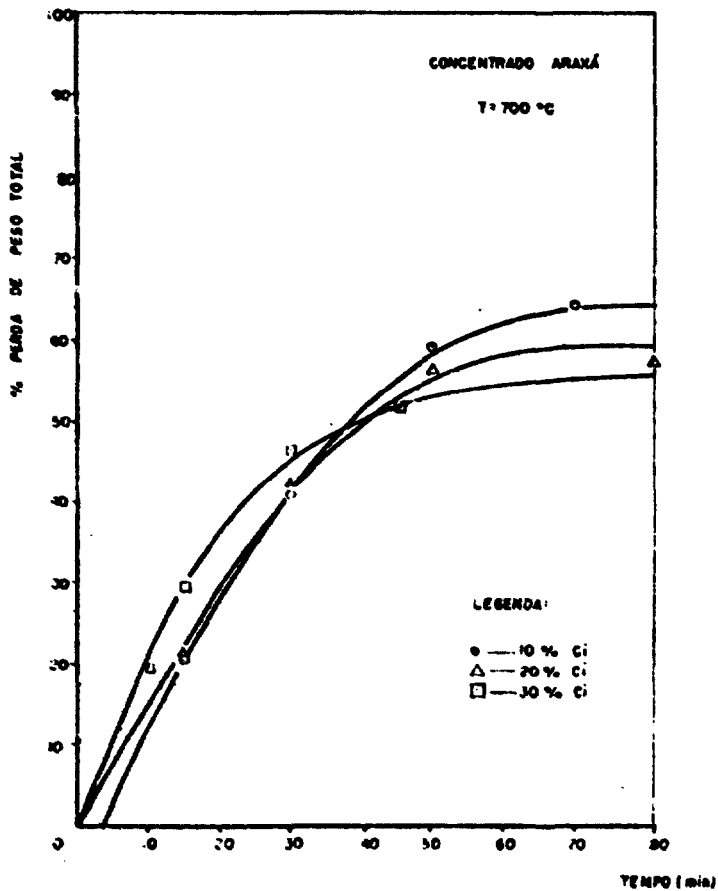


FIGURA 5 - EFEITO DA % Ci

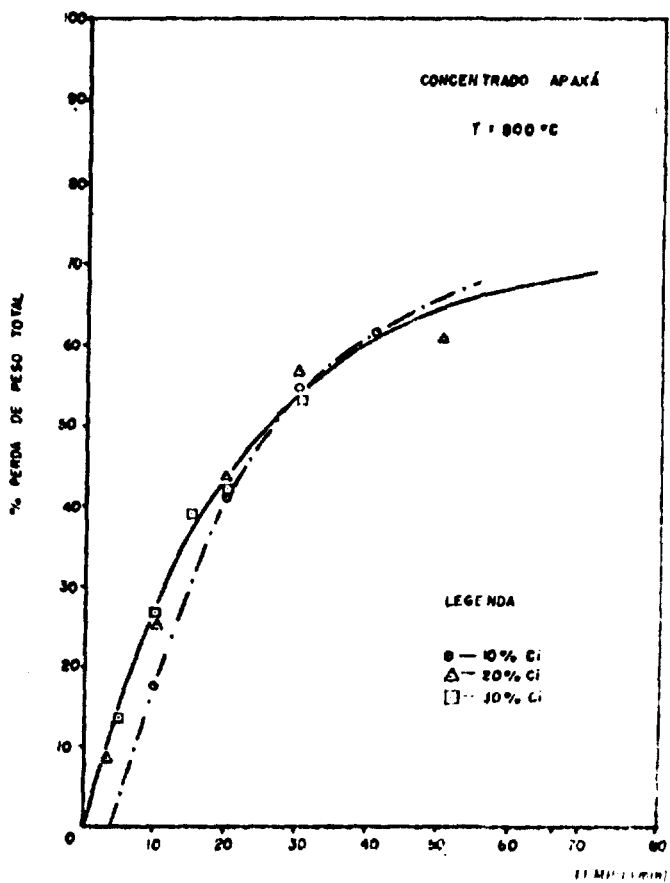


FIGURA 6 - EFEITO DA %Cl SOBRE A QUANTIDADE PERCENTUAL DE H_2O_2 REAGIDO

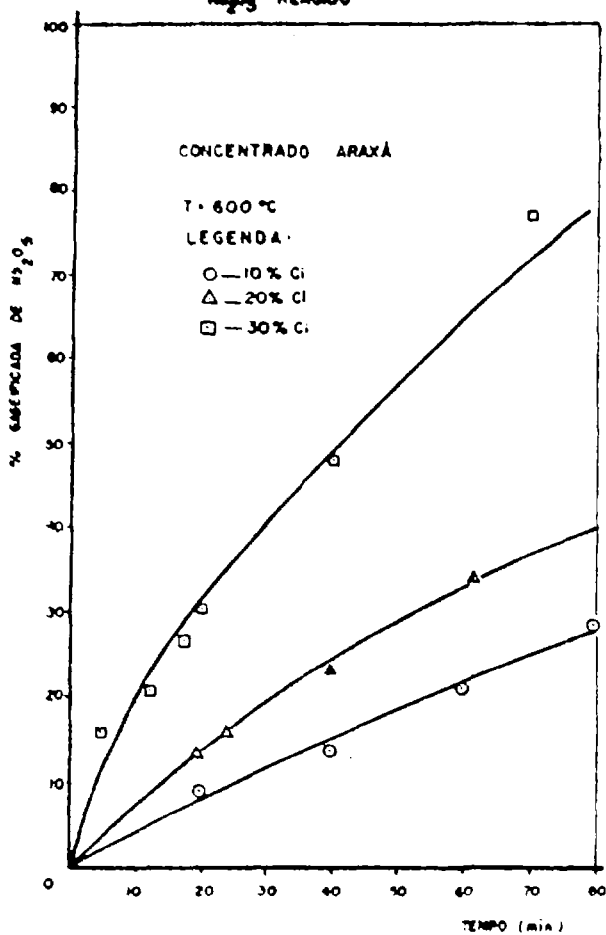


FIGURA 7 - EFEITO DA %Cl SOBRE A QUANTIDADE
PERCENTUAL DE Nb_2O_5 REAGIDO

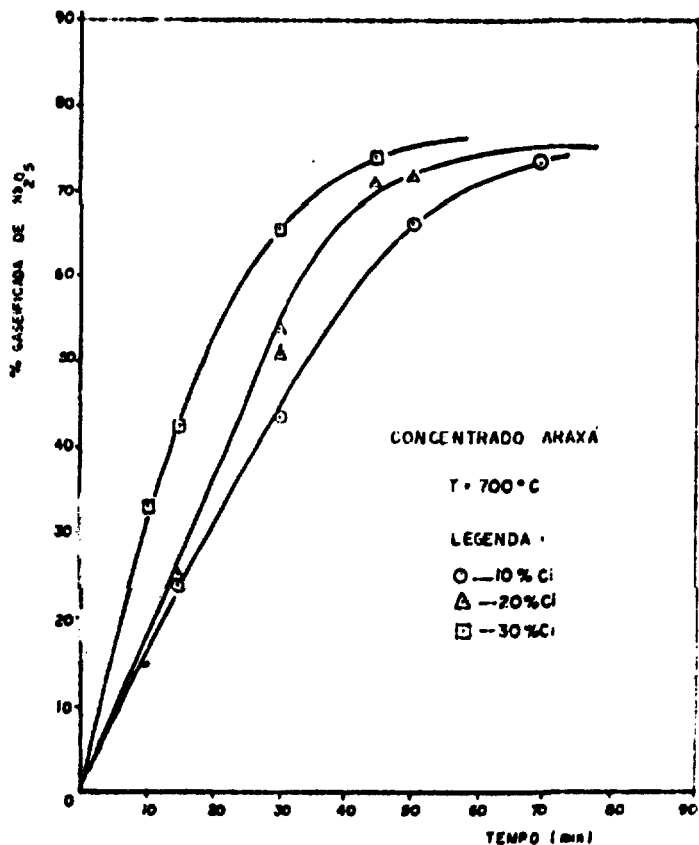


FIGURA 8 - EFEITO DA % C SOBRE A QUANTIDADE PERCENTUAL DE Nb_2O_5 REAGIDO

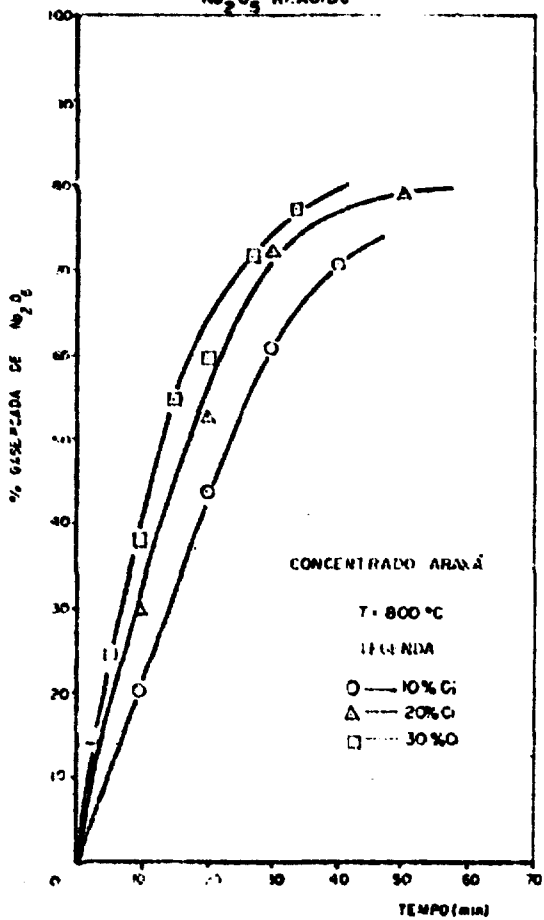


FIGURA 3 - QUANTIDADE PERCENTUAL DE
 NO_2 REAGIDO EM FUNÇÃO
 DA TEMPERATURA (AAABÁ)

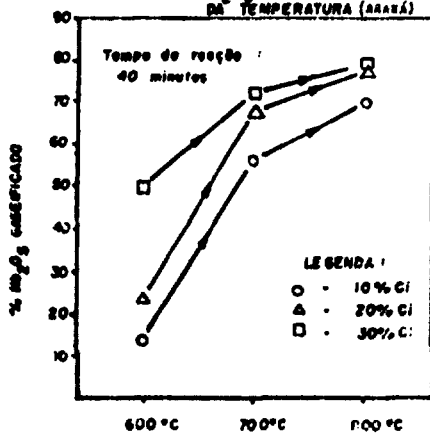


FIGURA 10 - EFEITO DA % Cl

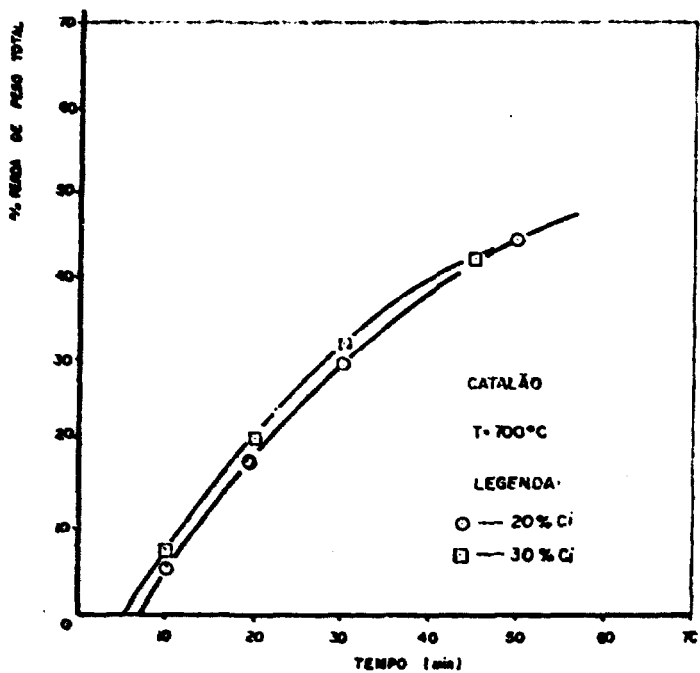


FIGURA 11 - EFEITO DA %Ci

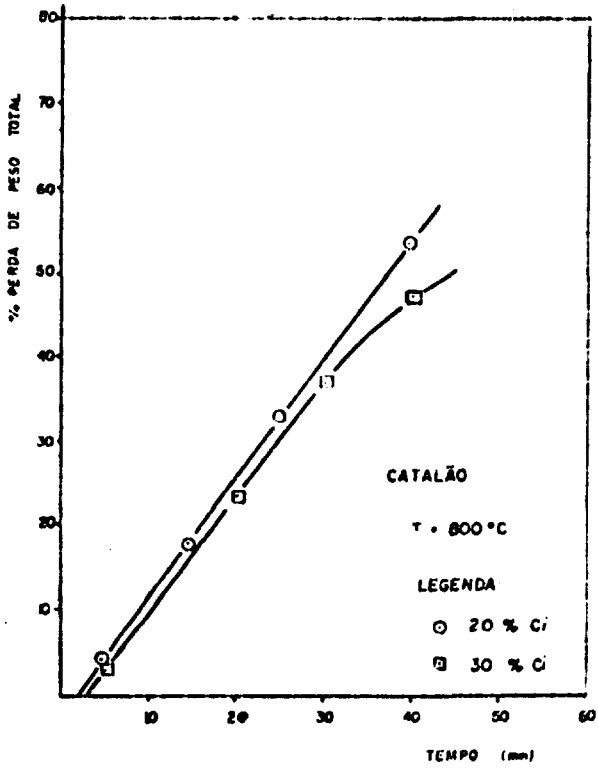


FIGURA 12 - EFEITO DA % Cl SOBRE A QUANTIDADE PERCENTUAL DE NO_2O_5 REAGIDO

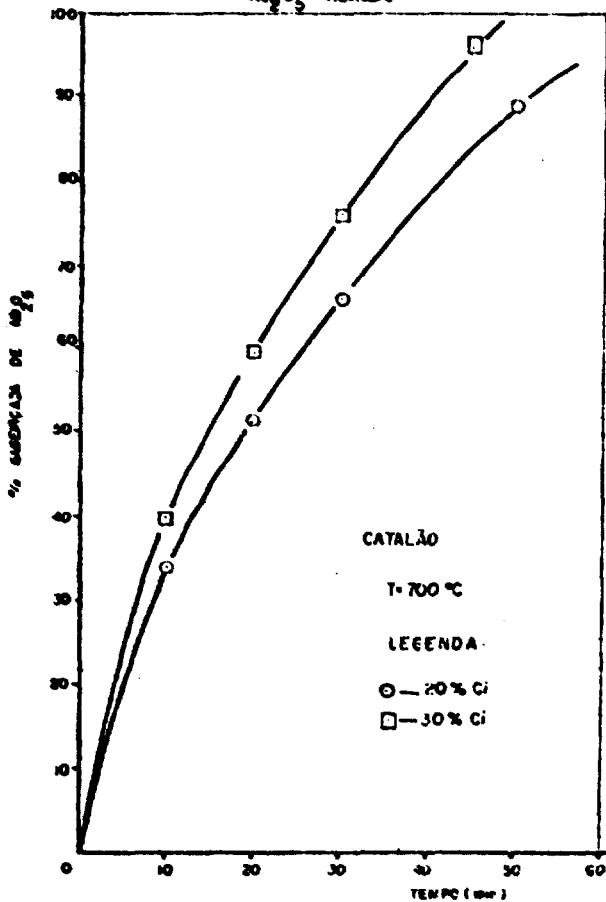


FIGURA 13 - EFEITO DA %Cl SOBRE A QUANTIDADE PERCENTUAL DE NO_2O_5 REASIDO

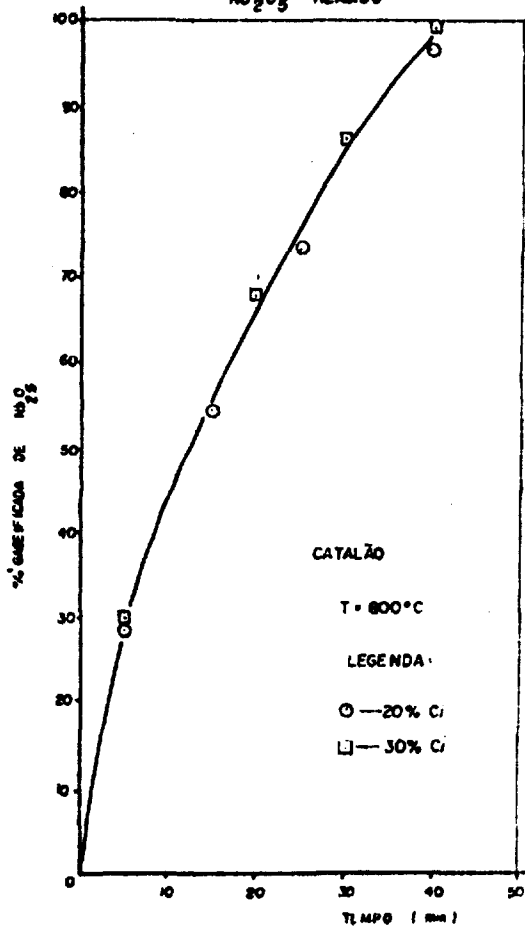


FIGURA 14 - QUANTIDADE PERCENTUAL DE Nb_2O_5 REAGIDO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA (CATALÃO)

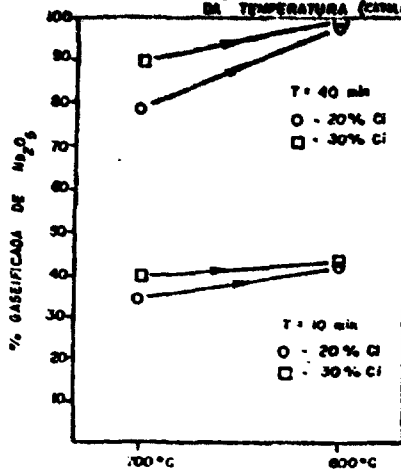
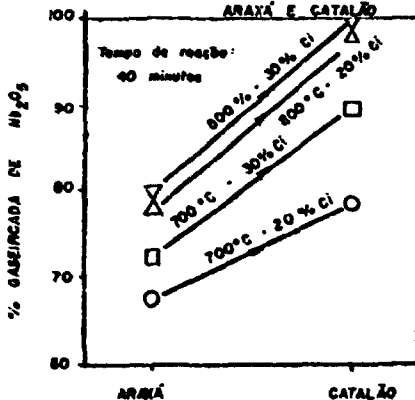


FIGURA 15 - QUANTIDADE PERCENTUAL REAGIDA DE Nb_2O_5 PARA OS CONCENTRADOS DE ARAXÁ E CATALÃO



PRODUTOS DE SOLUBILIDADE
DE TUNGSTATOS, TITANATOS E ALUMINATOS
DE 25 A 200°C

LUIS ALBERTO C. TEIXEIRA

Eng. Metalúrgico, M.Sc., Ph.D.
Professor Assistente
Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia
FUC/RJ