

BR 89 19983

INIS-BR -- 1451

XIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia

**Departamento de Engenharia de Minas
da Escola Politécnica da USP**

APEMI

**Associação Paulista
de Engenheiros de Minas**

ABM

Associação Brasileira de Metais

São Paulo

26 a 29 de setembro de 1988

**DOAÇÃO DA ABM
Associação Brasileira de Metais**

**BENEFICIAMENTO DE CONCENTRADO DE TITANIO (ANATASIO) POR
LIXIVIAÇÃO OXIDANTE DE IMPUREZAS**

Roberto B.E.Trindade (1)
Luiz Alberto Teixeira (2)

RESUMO

Foi investigada a etapa de lixiviação clorídrica de impurezas do concentrado de anatásio (TiO_2). Os ensaios foram conduzidos segundo plano fatorial estatístico, sendo observado o efeito das variáveis temperatura ($50-90^\circ C$), potencial redox (adição ou não de oxidante- H_2O_2) e concentração de HCl (4-18,5%). As conclusões foram baseadas na análise de Fe, Ca, P, Al, Si, Th, Ce, La, U e Ti no concentrado final. Os resultados encontrados recomendam as seguintes condições ótimas de operação em quatro estágios em contra-corrente: no 4º reator (descarga de concentrado beneficiado): HCl 18,5%; $T=75^\circ C$; com adição de H_2O_2 a um potencial (em) de 850 mv; nos demais : $T=90^\circ C$; sem adição de oxidante.

ABSTRACT

The HCl/ H_2O_2 leaching of impurities from a Brazilian anatase(TiO_2) concentrate has been investigated by factorial experimentations. The effects of the following variables were investigated: temperature ($50-90^\circ C$), redox potential (with and without oxidizing agent- H_2O_2) and HCl concentration (4-18,5%). The conclusions were based on the analyses of Fe, Ca, P, Al, Si, Th, Ce, La, U and Ti in the beneficiated concentrates. The final results recommended the following optimum operational conditions, in a four stage countercurrent leaching: in the 4th reactor (discharge of beneficiated concentrate): HCl fed at 18.5%, $T=75^\circ C$, and addition of H_2O_2 at a potential (em) of 850 mV; in the first three reactors: $T=90^\circ C$; with no oxidizing agent.

(1)Engº Metalurgista, M.Sc.- Depto. Ciência dos Materiais e Metalurgia, PUC/RJ.

(2)Engº Metalurgista, M.Sc., PhD - Prof. Assistente Depto. Ciência dos Materiais e Metalurgia, PUC/RJ; consultor Peróxidos do Brasil Ltda.

1 - INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico experimentado pelo mundo moderno requer uma constante demanda por novos e eficientes materiais. Para alguns setores específicos, como por exemplo a indústria aeronáutica, espacial e química, é necessário dispor de peças e/ou equipamentos que possuam alta resistência mecânica e à corrosão além de baixo peso específico.

Neste particular, o titânio é um dos metais que melhor reúne estas características, não só em seu estado puro, como também ligado a outros metais como, por exemplo, o alumínio. Além disso, o composto dióxido de titânio (TiO_2) é o pigmento branco mais utilizado pelas indústrias de tintas, vernizes, lacas, papel, plásticos e tecidos, em razão de sua cor, resistência a ataques químicos e raios ultra-violeta, poder de cobertura e ausência de toxidez. Cerca de 90% do titânio produzido no mundo é na forma de pigmento branco (TiO_2).

O Brasil, que nunca foi grande produtor de titânio, passou a ser, no final da década de 1960, o detentor da maior reserva mundial de titânio com a descoberta na região Central de Araxá(MG) até Catalão(GO), e sul do Pará, de cerca de um bilhão de toneladas de anatásio, um mineral até então conhecido apenas em termos acadêmicos, com um teor de aproximadamente 25% de TiO_2 , associado a fosfatos, magnetita e terras raras. Isto significa cerca de 250 milhões de toneladas de TiO_2 contido, pertencentes, em sua maior parte, à Companhia Vale do Rio Doce (CVRD).

A TABELA 1 apresenta as reservas mundiais de minerais de Ti em termos de TiO_2 contido ¹.

TABELA 1 - Reservas mundiais de titânio (1000t de TiO_2)

	ILMENITA	RUTILO	ANATASIO
América do Norte	26000	220	---
América do Sul (Brasil)	1300	---	250000
Europa	29000	1700	---
África	28000	4000	---
Ásia	47000	3700	---
Oceania (Austrália)	16000	6200	---
Total	147300	15820	250000

Pela observação da TABELA 1 depreende-se a importância do anatásio dentro do contexto internacional, uma vez que esse mineral surge como uma das principais fontes de Ti, representando cerca de 60% de toda a reserva mundial. Somase ainda a ocorrência de elementos do grupo das terras raras de alto valor estratégico que podem vir a ser aproveitados economicamente como produtos do processo de concentração do anatásio.

Dessa forma, foi desenvolvido pela CVRD 2.3.4.5 um processo de beneficiamento que compreende etapas de classificação, moagem, redução, separação magnética e eletrostática e lixiviação de impurezas, a fim de elevar o teor do concentrado para 85-90% de TiO_2 contido e torná-lo compatível com as necessidades do mercado consumidor mundial (produtor de pigmento). A FIGURA 1 procura mostrar de maneira esquemática estas cinco etapas do processo, bem como as fases subsequentes para a obtenção de TiO_2 pigmento e Ti metálico.

O presente trabalho constituiu-se de uma investigação sobre o desempenho da etapa de lixiviação de impurezas. Foram estudados o efeito da variação dos parâmetros operacionais temperatura, concentração de HCl e potencial redox (adição de um agente oxidante - peróxido de hidrogênio) sobre o grau de dissolução do Fe, Ca, P, Al, Si, Th, Ce, La, U, Ti. A pesquisa baseia-se no interesse de otimizar o processo, proporcionando, se possível, condições operacionais menos severas em termos de acidez e/ou temperatura. Uma concentração mais baixa de agente lixiviante (no caso o HCl) pode ser interessante não só no sentido de atenuação de condições corrosivas sobre equipamentos como também em termos de redução de custos operacionais. Analogamente, um decréscimo da temperatura terá efeito semelhante no processo.

A adição de H_2O_2 pretende, basicamente, atingir dois objetivos: 1- formação de peroxo-complexos solúveis que possam favorecer ainda mais a dissolução de impurezas; 2- oxidação (e conseqüente solubilização) de alguns elementos que possam ter sido reduzidos na etapa de calcinação e redução como por exemplo o ferro e o urânio os quais poderiam não ser lixiviados com tanta facilidade pela simples adição de HCl.

Uma das vantagens do emprego de H_2O_2 como agente oxidante reside no fato de que os produtos de sua decomposição são apenas água e oxigênio, não causando, portanto, problemas ambientais e tampouco adicionando ions que possam contaminar a solução e prejudicar etapas subsequentes.

Em soluções ácidas o H_2O_2 reage da seguinte forma :



o que o caracteriza como um poderoso agente oxidante. O H_2O_2 tem ainda a capacidade de formar complexos solúveis com vários metais de transição, actinídeos e lantanídeos. Dentre estes podem ser destacados os peroxo compostos de urânio.

2 - ASPECTOS DA METALURGIA EXTRATIVA DO TITANIO E PRODUÇÃO DE DIOXIDO

Atualmente, dois processos são industrialmente empregados para a fabricação tanto de TiO_2 pigmento quanto de Ti metálico : o processo "sulfato" e o processo "cloreto". Embora o primeiro seja o tradicionalmente usado pela indústria mundial de titânio por não exigir matéria prima de alta pureza (pode utilizar a ilmenita ou a escória titanífera), possui dois inconvenientes: 1-exige uma etapa adicional de cloração para produzir o titânio metálico (já que todos os processos economicamente viáveis para a produção deste metal empregam o $TiCl_4$ como matéria prima); 2-causa grande impacto ambiental, pois gera, para cada tonelada produzida de TiO_2 , 3 a 4 toneladas de sulfato ferroso e cerca de 8 toneladas de ácido sulfúrico residual carregado de impurezas como As , Cd e outros.

Por outro lado, a eliminação de efluentes no processo cloreto não constitui grande dificuldade, além de permitir a produção tanto de TiO_2 pigmento quanto de Ti metálico. O inconveniente deste processo reside no fato de que a matéria prima deve conter elevado teor de TiO_2 (85-90% mínimo) a fim de produzir um $TiCl_4$ 99,98%, o qual é oxidado com ar ou oxigênio (para obtenção de pigmento) ou levado a reagir com Na ou Mg (para produzir o metal). Daí a necessidade do processo de concentração do anatásio (FIGURA 1) 2,3,4.

As condições mais favoráveis para que seja processada uma lixiviação podem ser visualizadas por meio de diagramas eH/pH (diagramas de Pourbaix⁶). No que diz respeito ao anatásio, a observação dos diagramas de Pourbaix de cada uma

dos elementos presentes revela que uma lixiviação conduzida numa faixa de pH entre 0-2 e um potencial acima de 550mV já seria termodinamicamente favorecida para dissolver a maior parte das impurezas, sem, no entanto, atacar o TiO_2 . Dessa forma, podem ser definidas "janelas" de operação, para os vários elementos, como o cruzamento de intervalos de pH e faixas de eH termodinamicamente favoráveis às reações de interesse 7.

As figuras 2, 3 e 4 mostram alguns diagramas eH/pH com as respectivas "janelas" nas quais foram realizados os ensaios. Com exceção do Ti é imediata a conclusão de que os demais elementos encontram-se nas regiões onde a forma aquosa é a termodinamicamente estável e portanto favorável ao processo.

3 - DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

Os ensaios foram realizados em um reator de vidro com 450 ml de capacidade.

A análise da amostra utilizada no presente trabalho está na TABELA 2.

TABELA 2 - Análise da Amostra de Anatásio Utilizada neste Trabalho

TiO_2	76,50	CaO	0,50
Fe_2O_3	6,20	La_2O_3	0,50
P_2O_5	4,40	CeO_2	0,93
Al_2O_3	4,60	Y_2O_3	0,43
SiO_2	2,00	outros	3,94

De acordo com um plano fatorial estatístico a dois níveis os experimentos foram conduzidos de modo que pudessem ser estimados os efeitos das já citadas variáveis (temperatura, [HCL], potencial redox). A matriz de sinais do plano fatorial está na TABELA 3. Os níveis estabelecidos das variáveis encontram-se na TABELA 4. Os sinais + e - denotam os níveis nos quais as variáveis se encontram, superior e inferior respectivamente.

Três ensaios (E9, E10, E11) no ponto médio das variáveis completam o plano fatorial (70°C, 700mV, 11,8%) com o objetivo de estimar o erro experimental e a medida de dispersão dos valores das concentrações do elemento analisado em cada ensaio.

O H₂O₂ adicionado ao longo dos experimentos foi fornecido pela Peróxidos do Brasil com uma concentração de 50%. Foi utilizado, porém, após uma diluição para 20%.

TABELA 3 - Matriz de sinais do plano fatorial

Nº DO EXPERIMENTO	CODIGO DE TRATAMENTO	A	B	C	ORDEM DE EXECUCAO
1 2 3 4 5 6 7	1	-	-	-	20
	A	+	-	-	10
	B	-	+	-	50
	AB	+	+	-	30
	C	-	-	+	70
	AC	+	-	+	40
	BC	-	+	+	60
ABC	+	+	+	80	

TABELA 4 - Variáveis e níveis empregados nos ensaios

VARIAVEIS	NIVEIS	
A - temperatura (°C)	(+) 90	(-) 50
B - eH (mV)	850-900	560 (sem H ₂ O ₂)
C - [HCl] (%)	18,5	4,0

Quatro ensaios adicionais E12, E13, E14, E15 empregando H₂SO₅ (ácido de Caro) como agente oxidante fizeram parte também do escopo deste trabalho, embora não pertençam ao plano fatorial. O interesse no efeito do H₂SO₅ está baseado nos resultados positivos mencionados em trabalhos anteriores com lixiviação em meio sulfúrico ⁶.

As condições experimentais destes ensaios foram as da TABELA 5.

TABELA 5 - Condições experimentais dos ensaios empregando H₂SO₅

ensaio	temperatura(°C)	eh (mV)	[HCl](%)
E12	70	1000	12,0
E13	90(1h)-70(2h)	980	18,5
E14	50	1050	12,0
E15	70	1000	9,0

Quatro alíquotas eram retiradas ao longo dos experimentos, nos intervalos 30, 60, 120 e 240 minutos, as quais, juntamente com o concentrado final, eram enviadas a análise química.

4 - RESULTADOS E DISCUSSAO

4.1-Plano Fatorial

As figuras 5 a 9 mostram a % das principais impurezas no concentrado final; os valores numéricos estão reportados na

TABELA 6. Os resultados são discutidos levando-se em conta os efeitos das variáveis e o diagnóstico baseado na tabela de sinais da análise fatorial 9.10.11. Os efeitos das variáveis e suas interações no plano fatorial foram considerados estatisticamente significativos com grau de confiança > 95%. A TABELAS 7 resume o diagnóstico da análise fatorial.

TABELA 6 - Análise dos concentrados finais (%)

	Fe ₂ O ₃	Ce	La	CaO	P ₂ O ₅	U*	TiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Th*
E1	5,93	0,55	0,27	0,45	3,16	200	80,75	2,41	1,41	370
E2	5,14	0,45	0,25	0,40	2,44	68	83,84	2,45	1,53	144
E3	5,11	0,42	0,24	0,41	2,49	57	82,75	2,39	1,52	144
E4	5,38	0,29	0,15	0,41	2,47	72	83,14	2,49	1,41	116
E5	4,63	0,24	0,12	0,35	2,05	61	85,11	2,22	1,67	108
E6	4,19	0,24	0,03	0,36	1,64		84,17	2,09	1,76	85
E7	4,37	0,25	0,11	0,35	1,84	55	84,49	2,16	1,57	116
E8	4,32	0,25	0,07	0,34	1,86	54	85,97	2,08	1,55	110
E9	4,49	0,29	0,15	0,37	1,84	72	85,17	2,10	1,59	138
E10	4,41	0,25	0,14	0,36	1,95	70	85,36	2,21	1,81	133
E11	4,50	0,32	0,17	0,35	1,99	59	86,36	2,16	1,64	145
E12	4,26	0,34	0,20	0,34	1,86	71	82,31	2,08	1,55	129
E13	4,38	0,24	0,12	0,40	1,92	75	86,60	2,02	1,40	112
E14	4,52	0,34	0,20	0,39	2,03	65	86,27	2,19	1,64	132
E15	4,53	0,32	0,20	0,42	2,02	36	84,16	2,15	1,37	136

* em ppm

TABELA 7-VARIAVEIS COM EFEITO SIGNIFICATIVO (CONC.FINAIS)

ELEMENTO	VARIÁVEL			ELEMENTO	VARIÁVEL		
Fe	T	H ₂ O ₂	HCl(a)	Th	T	--	HCl
Ca	--	--	HCl	Ce	--	--	HCl
P	--	--	HCl	La	--	--	HCl
Al	--	--	HCl	U	--	H ₂ O ₂	HCl
Si	--	--	--	Ti	--	--	HCl

(a)efeito alto

A [HCl] foi a variável que apresentou efeito mais pronunciado, nas condições dos ensaios. No nível mais alto foram observados invariavelmente maior dissolução de todos os elementos analisados.

A temperatura teve efeito bem menos acentuado do que o HCl, embora tenha revelado influência significativa na dissolução dos elementos Fe e Th.

Após um período de duas horas a dissolução dos elementos já praticamente atingiu o patamar de valor máximo ¹². A adição de H₂O₂ (aumentando o potencial redox) apresentou efeito positivo e estatisticamente significativo na dissolução do U e do Fe (para o ferro este comportamento é observado para uma significância de 90%, onde $t^{90\%}_2=2,92$). Este fato pode estar relacionado com a oxidação (pelo peróxido) do ferro, o qual em seguida solubiliza o urânio na forma de UO₂²⁺:



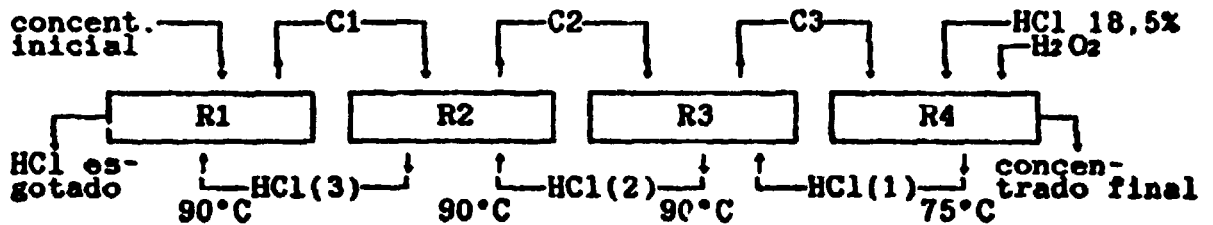
Para os ensaios realizados com HCl no nível superior o efeito da adição de H₂O₂ foi positivo na dissolução de urânio (em ambas temperaturas) e de ferro (a 50°C)

Com relação ao efeito do oxidante (H₂O₂) os resultados sugerem que a adição de H₂O₂ na lixiviação efetuada com HCl no nível inferior pode colaborar para uma maior dissolução de elementos, provavelmente graças à formação de peroxo-complexos solúveis e/ou às condições mais severas de oxidação (potencial redox mais elevado) fato, porém, não confirmado para ensaios realizados com HCl 18,5% (com exceção do urânio). Este fenômeno pode estar ligado ao significativo aumento da capacidade de complexação do HCl com sua concentração, tornado-o suficiente para dissolver os elementos sem a necessidade adicional de um outro agente complexante, o que confirma a [HCl] como sendo a variável mais significativa. Quanto ao U, a formação de peroxo-complexos pela adição de H₂O₂ (objeto de estudo de vários trabalhos ¹³), aliado à sua oxidação ao estado 6+, pode ter contribuído para sua maior solubilização, mesmo sob condições de acidez mais severas.

Vale dizer ainda que, embora a temperatura no nível superior tenha contribuído para uma maior dissolução dos elementos analisados, uma pequena diminuição do seu valor máximo (80°C) pode implicar desempenho ainda mais eficiente do H₂O₂, pelo aumento da sua estabilidade química.

Nestas condições, para uma lixiviação em quatro estágios em contra corrente (ver esquema abaixo) empregada em escala industrial, a adição de H₂O₂ ao último reator (R4) pode contribuir para uma maior dissolução não só de U, como também de Fe e os demais elementos para os quais o efeito foi indicado significativo, na análise das soluções ¹².

- Esquema de lixiviação em contra-corrente



4.2 - Ensaio com H₂SO₄

O emprego do H₂SO₄ como agente oxidante teve caráter de investigação apenas ilustrativo, posto que não foi desenvolvido um plano fatorial nem um procedimento sistemático destes ensaios.

Os melhores resultados (i.e., maior dissolução de elementos) foram observados em E13, onde estavam estabelecidas as condições experimentais mais enérgicas (temp. = 70°C, [HCl] = 18,5%, eH = 980 mv). Um ponto interessante neste ensaio foi que dois níveis de temperatura foram empregados: 90°C durante os primeiros 60 minutos e 70°C até o final. Esta diminuição foi necessária, pois a 90°C não se conseguiu estabilizar o potencial, exigindo quase uma permanente adição de H₂SO₄. A 70°C, no entanto, aquela variável permaneceu praticamente estável, não sendo necessária qualquer adição subsequente de oxidante.

5 - CONCLUSOES E COMENTARIOS FINAIS

O estudo da lixiviação de impurezas do concentrado de anatásio de Tapira (MG) permitiu identificar que:

1) A variável mais significativa dentro das condições ensaiadas foi a concentração de HCl (4 a 18%). Valores elevados conferiram uma maior solubilização de todos os elementos analisados.

2) A temperatura (50 a 90°C) exerceu influência positiva nos resultados, embora seu efeito seja menos pronunciado que o da concentração de HCl.

3) Na composição do concentrado final, a adição de H₂O₂ revelou-se positiva e estatisticamente significativa para o urânio e ferro. Para os demais elementos não foi detetado efeito significativo.

4) Um período de duas horas revelou-se suficiente para atingir a solubilização de todos os elementos analisados, nas condições experimentais estabelecidas.

5) Em uma lixiviação em contra corrente, a adição de H_2O_2 ao último reator (i.e., o que recebe o concentrado previamente lixiviado) pode contribuir para uma maior dissolução e permitir um decréscimo da temperatura, da ordem de 10° a $15^\circ C$. Nesta situação, as condições operacionais ótimas de lixiviação seriam portanto:

no 4º reator: HCl 18,5% ; $T=75^\circ C$; com adição de H_2O_2 a um potencial (em) de 850 mV.

nos demais : HCl 18,5% decrescendo continuamente; $T=90^\circ C$; sem adição de oxidante.

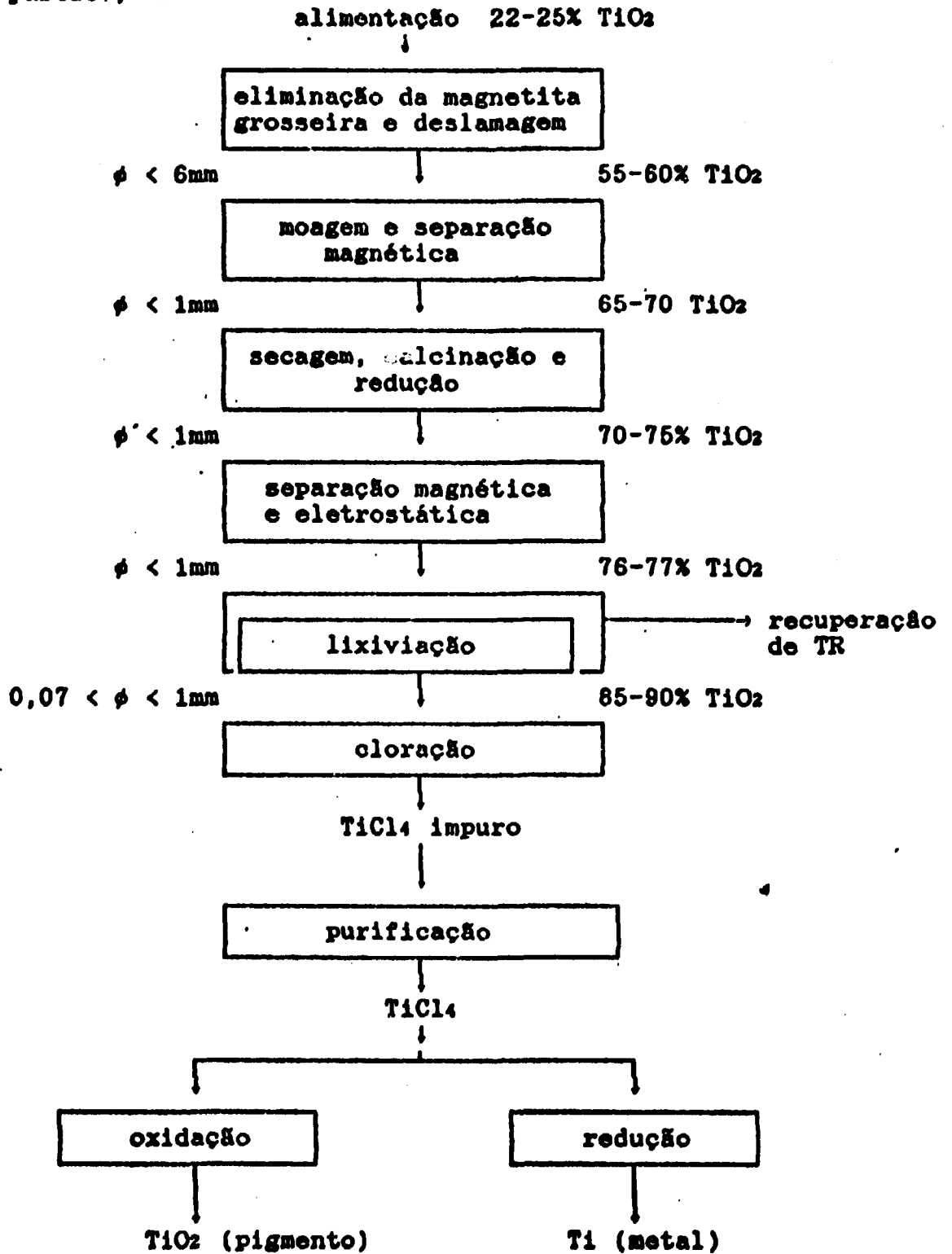
Agradecimentos

- à Companhia Vale do Rio Doce pelo fornecimento do concentrado e pelas análises do produto final.
- à NUCLEBRAS (Laboratório de Processos - Poços de Caldas) pela análise das soluções.
- à Peróxidos do Brasil pelo apoio ao grupo de pesquisas em hidrometalurgia da PUC/RJ.
- ao CNPq/CAPES pela concessão de uma bolsa de mestrado para um dos autores(RBET).

BIBLIOGRAFIA

- (1) LYND, L.E. "Titanium", Mineral Facts and Problems, Bureau of Mines, 1985 Edition.
- (2) PAIXAO, M. O projeto titânio da CVRD. Brasil Mineral, 28-30, novembro-1983.
- (3) ALMEIDA, F. T. Ti: Perspectivas Brasileiras. 41º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metais, outubro-1986.
- (4) CVRD. Revista nº23, V.7, 15-30, março-1986.
- (5) CVRD. Publicação técnica: Projeto Titânio.
- (6) POURBAIX, M. e outros. Atlas d'Equilibres Electrochimiques à 25°C. Gauthier-Villars Editeur. Paris, 1963.
- (7) TEIXEIRA, L.A. Utilização de diagramas de Pourbaix e medição de eh e pH em hidrometalurgia - partes I e II. Anais do II Encontro do Hemisfério Sul Sobre Tecnologia Mineral, V.2., 1-12, março 1987.
- (8) McDONOGH, C.F. The beneficiation of anatase from CVRD (VALEP). Interlox Chemicals LTD, Hydrometallurgical Research Note. Novembro, 1983.
- (9) KOHLER, H.M. e MOURAO, D.R. Sistema de Ajuste Estatístico de Dados. Trabalho ainda não publicado, ver: Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia. DCMM. PUC/RJ tel(021)2749922 R.345
- (10) DAVIES, O.L. e outros. The Design and Analysis of Industrial Experiments. Oliver and Boyd. London, 1967.
- (11) BOX, E.P.G. e outros. Statistics for Experimenters. John Wiley and Sons, 1978.
- (12) TRINDADE, R.B.E., Beneficiamento de Concentrado de Titânio (Anatásio) por Lixiviação Oxidante de Impurezas. Dissertação de Mestrado. Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-RIO. Dezembro de 1987, 108 pp.
- (13) BARBOSA FQ., O., Precipitação de Concentrados de Urânio pelo Peróxido de Hidrogênio. Dissertação de Mestrado. Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-RIO. Dezembro de 1986, 195 pp.
- (14) MOBBS, D. The use of peroxygens in hydrometallurgical process. Desenvolvimentos em Hidrometalurgia, PUC, Rio de Janeiro, 1983
- (15) KAHN, R.L. Non-rutile feedstocks for the production of Ti. Journal of Metals, 33-38, julho-1984.
- (16) MINKLER, W.W. e BAROCH, E.F. The Production of Titanium, Zirconium and Hafnium. Metallurgical Treatises AIME, 171-187, 1983.
- (17) GILL, C.B. Nonferrous Extractive Metallurgy. Wiley Interscience publication. N.York, 1980.
- (18) POULSEN, E.R. e HALL, J.A. Extractive metallurgy of Ti: a review of the state of the art and evolving production techniques. Journal of Metals, 60-65, junho-1983.
- (19) GARRELS, R.M. e CHRIST, C.L. Solutions Minerals and Equilibria. Freeman, Cooper & Company. S.Francisco, USA. 1965.

FIGURA 1 - Esquema de processo de concentração do anatásio e obtenção de TiO_2 pigmento e Ti metálico (ϕ = diâm.de partic.) 2, 3, 4



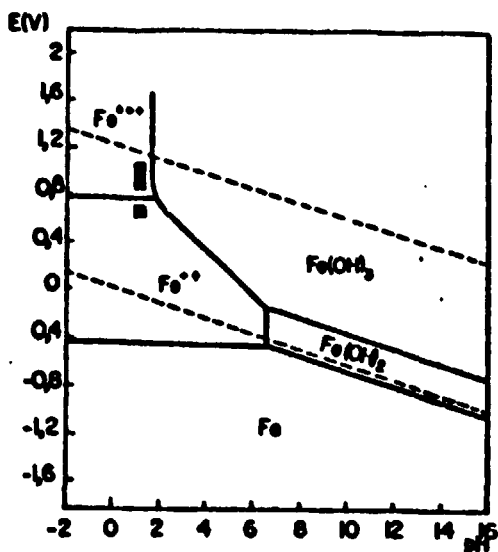


FIG. 2 - Diagrama eH/pH do ferro

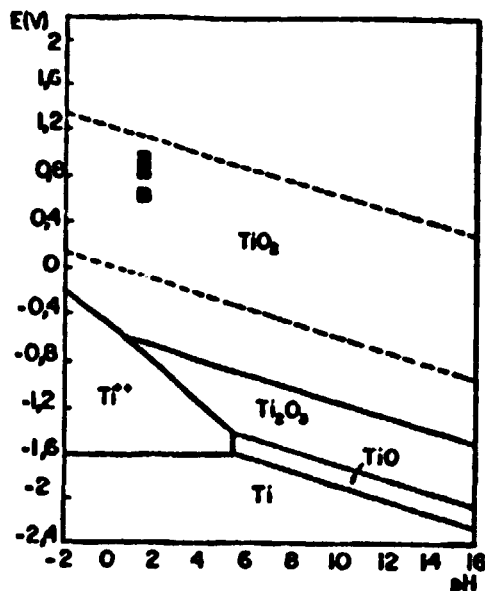


FIG. 3 - Diagrama eH/pH do titânio

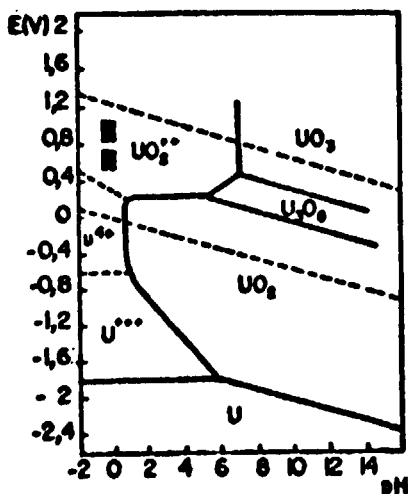


FIG. 4 - Diagrama eH/pH do urânio

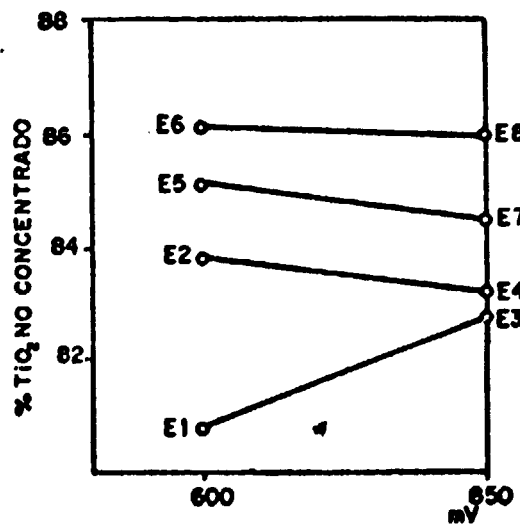


FIG. 5 - Titânio no conc. final

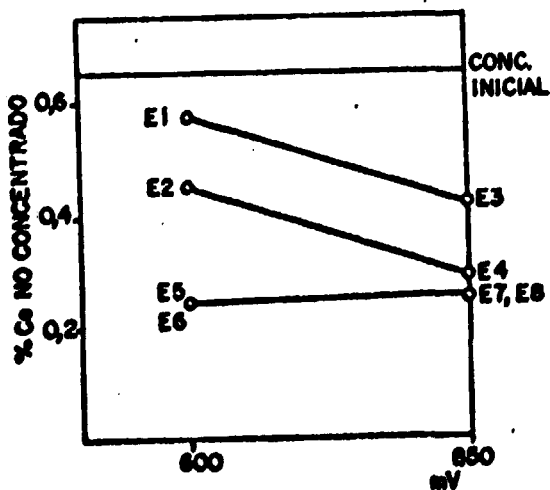


FIG. 6 - Cério no conc. final

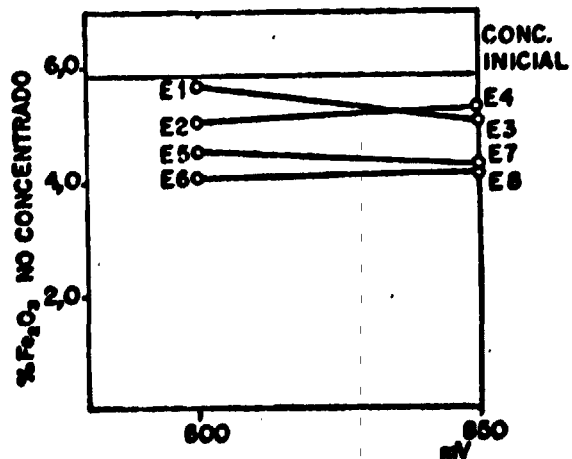


FIG. 7 - Ferro no conc. final

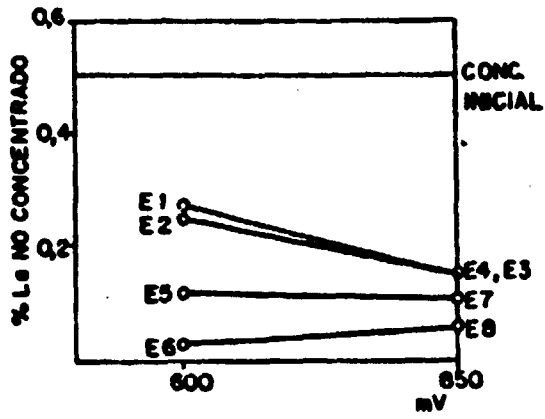


FIG.8-Lantânio no conc. final

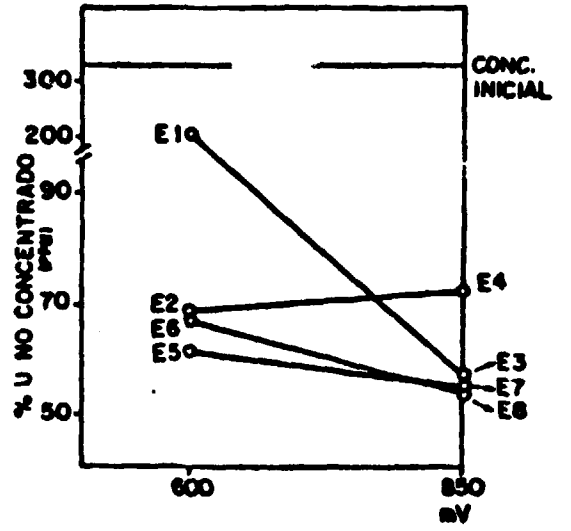


FIG.9-Urânio no conc. final