

CLORAÇÃO DE ESCÓRIAS ESTANÍFERAS POBRES (1)

Francisco Augusto Sousa Ferreira (2)

Oswaldo Galvão Caldas da Cunha (3)

RESUMO


A presente contribuição técnica descreve a cloração de uma escória contendo cerca de 2% de Sn, com o intuito de avaliar as possibilidades do processo para recuperação de estanho e outros elementos, principalmente o tântalo e o nióbio.

Diferentes resultados decorrentes das alterações de algumas variáveis, tais como temperatura e tipos de agente redutor são comparados e discutidos.

- 1) Trabalho técnico a ser apresentado no VI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios.
- 2) Engenheiro Químico, pesquisador do Grupo de Metalurgia Extrativa, Divisão de Materiais do Instituto de Pesquisas e Desenvolvimento do Centro Técnico Aeroespacial.
- 3) Engenheiro Químico, PhD, pesquisador do Grupo de Metalurgia Extrativa, Divisão de Materiais do Instituto de Pesquisas e Desenvolvimento do Centro Técnico Aeroespacial.

CETEM
BIBLIOTECA

Reg. N.º 481 Data 29/10/90

 CNPq CETEM	
PATRIMONIO	
17-B - 1207	
COL. DE	VOL VOL N.º
DATA 11/01/93	
REG. N.º	
BMB	

1. INTRODUÇÃO

Neste trabalho são apresentadas experiências de cloração de uma escória visando à recuperação do estanho, tântalo e nióbio contidos.

A aplicação da cloração em metalurgia extrativa é bastante antiga, tendo sido usada principalmente para a recuperação de metais preciosos. Os óxidos dos metais são convertidos em cloretos, com a utilização de redutores que podem ser sólidos (carvão) ou gasosos (CO , H_2 , etc). Os produtos da reação de cloração são os cloretos metálicos, monóxido e dióxido de carbono.

Inúmeros trabalhos têm sido publicados sobre estudos envolvendo cloração de materiais estaníferos e/ou tantalíferos como ilustram as referências 1, 2, 3, 4, 5 e 6.

As escórias de estanho aqui consideradas, são provenientes da redução da cassiterita, depois de uma segunda fusão quando o teor de estanho atinge cerca de 2%.

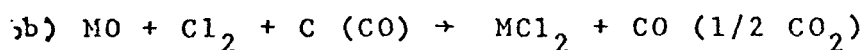
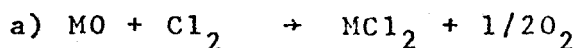
Para cada tonelada de minério reduzido são produzidos em torno de 200kg de escória e, uma vez que já existe considerável volume deste material acumulado, justifica-se plenamente um esforço para aproveitamento dos elementos de valor econômico mais significativo.

Um estudo econômico preliminar(7) indicou ser pequena a lucratividade do processo em questão. No entanto, dois fatores importantes poderão alterar aquela conclusão: o grande aumento (mais de 2,5 vezes) de preço verificado para o óxido de tântalo e a possibilidade de clorar seletivamente de modo a reduzir o consumo de cloro.

Procurou-se assim levantar dados experimentais que permitissem uma avaliação mais precisa das possibilidades do processo.

2. ASPECTOS TEÓRICOS

As reações gerais de cloração de óxidos metálicos com e sem adição de redutor são representados a seguir :



Estimativas da energia livre envolvida na cloração dos inúmeros elementos presentes na escória levam à conclusão de

que nenhum dos compostos oxidados poderia ser clorado sem um agente redutor.

Por outro lado, a termodinâmica para cloração em presença de redutor é favorável em todos os casos. Assim sendo, torna-se inviável a seletividade termodinâmica admitindo-se um excesso de cloro e redutor.

Os únicos elementos presentes na sua forma metálica em quantidades significativas, são o estanho e pequena parte do ferro. Estes poderiam certamente ser clorados diretamente, isto é, sem redutor.

Considerável seletividade poderia ser esperada através das diferenças na cinética das reações principalmente ao se levar em conta que grande parte da escória é constituída por uma fase vítrea de silicatos que se caracteriza por exibir baixa reatividade.

A grande volatilidade e as diferenças entre os pontos de ebulição ou sublimação dos cloretos formados (Tabela I) possibilitam a recuperação e separação dos mesmos na maioria dos casos.

Tabela I

Temperatura de Fusão e Ebulição de Alguns Cloretos

CLORETO	PONTO DE FUSÃO °C	PONTO DE EBULIÇÃO °C
SnCl ₂	247	652
SnCl ₄	- 33	115
FeCl ₃	315	319
FeCl ₂	677	1012
SiCl ₄	-70	58
CaCl ₂	772	2000
TiCl ₄	- 25	136
NbCl ₅	205	247
TaCl ₅	217	234
ZrCl ₄	Sublima a 331	

3. CARACTERIZAÇÃO DA ESCÓRIA

A escória utilizada nestas experiências foi fornecida pela Mamoré Mineração e Metalurgia Ltda, como sendo típica.

O material foi recebido em pedaços de tamanhos bastante variáveis, sendo submetido a cominuição por métodos convencionais até granulometria inferior a 149 μ m. Durante estas operações, separou-se parte do estanho metálico ocluído o que representa cerca de 50% do total originalmente contido.

Estudos mineralógicos da escória (8,9) revelaram ser esta, bastante heterogênea apresentando fases essencialmente vítreas e outras cristalinas, com oclusões metálicas constituídas principalmente por estanho, ferro e algum tântalo.

Estes estudos concluíram pela extrema dificuldade de qualquer processo de beneficiamento físico (exceto talvez pela parte metálica) recomendando-se que o material fosse tratado como um todo em função de sua análise química global.

A composição da escória moída abaixo de 149 μ m consta na Tabela II. Entre os elementos não analisados, mas presentes em pequenas quantidades se incluem magnésio, alumínio e tungstênio.

Tabela II

Análise Química da Escória Utilizada

COMPOSTO	TEOR (%)
SnO ₂	3,71
CaO	27,41
SiO ₂	41,21
Ta ₂ O ₅	1,91
Nb ₂ O ₅	5,51
TiO ₂	9,00
ZrO ₂	5,31
Fe ₂ O ₃	3,61
Total	97,6

4. MÉTODO EXPERIMENTAL

4.1. Descrição do Equipamento

O equipamento requerido para cloração é relativamente simples consistindo de um reator e um condensador

Para a realização das experiências usou-se um forno vertical de temperatura máxima de 1200 °C e como reator um tubo de Vycor aberto nas duas extremidades e provido de uma grelha para suportar o leito sólido. O reator era acoplado na parte superior a um condensador para esfriamento dos produtos voláteis.

Foram ainda utilizados duas bombas, uma para a água de resfriamento do condensador e outra para circulação da soda destinada a absorver o excesso de cloro.

A Figura 1 apresenta um desenho esquemático do equipamento usado para os testes de cloração.

4.2. Procedimento

A escória moída foi pelotizada, empregando-se açúcar (sacarose) como aglomerante.

Nos casos em que houve adição de redutor este era previamente misturado à escória antes de operação de pelotização. Como redutor utilizou-se carvão vegetal, também moído abaixo de 149µm.

As pelotas eram a seguir quebradas e classificadas de modo a selecionar uma faixa entre 2830µm e 1410µm com a qual foram conduzidas as experiências.

O material granulado era colocado no reator, sobre a grelha, passando-se uma corrente de nitrogênio através do leito durante o período de aquecimento do forno.

Uma vez atingida a temperatura desejada iniciava-se a introdução do cloro que era mantido pelo tempo prefixado. Ao término deste período a corrente de cloro era outra vez substituída por nitrogênio até que o reator resfriasse.

Os produtos voláteis eram recolhidos no condensador.

O controle analítico era feito através da análise do material introduzido no reator e do resíduo sólido após a cloração.

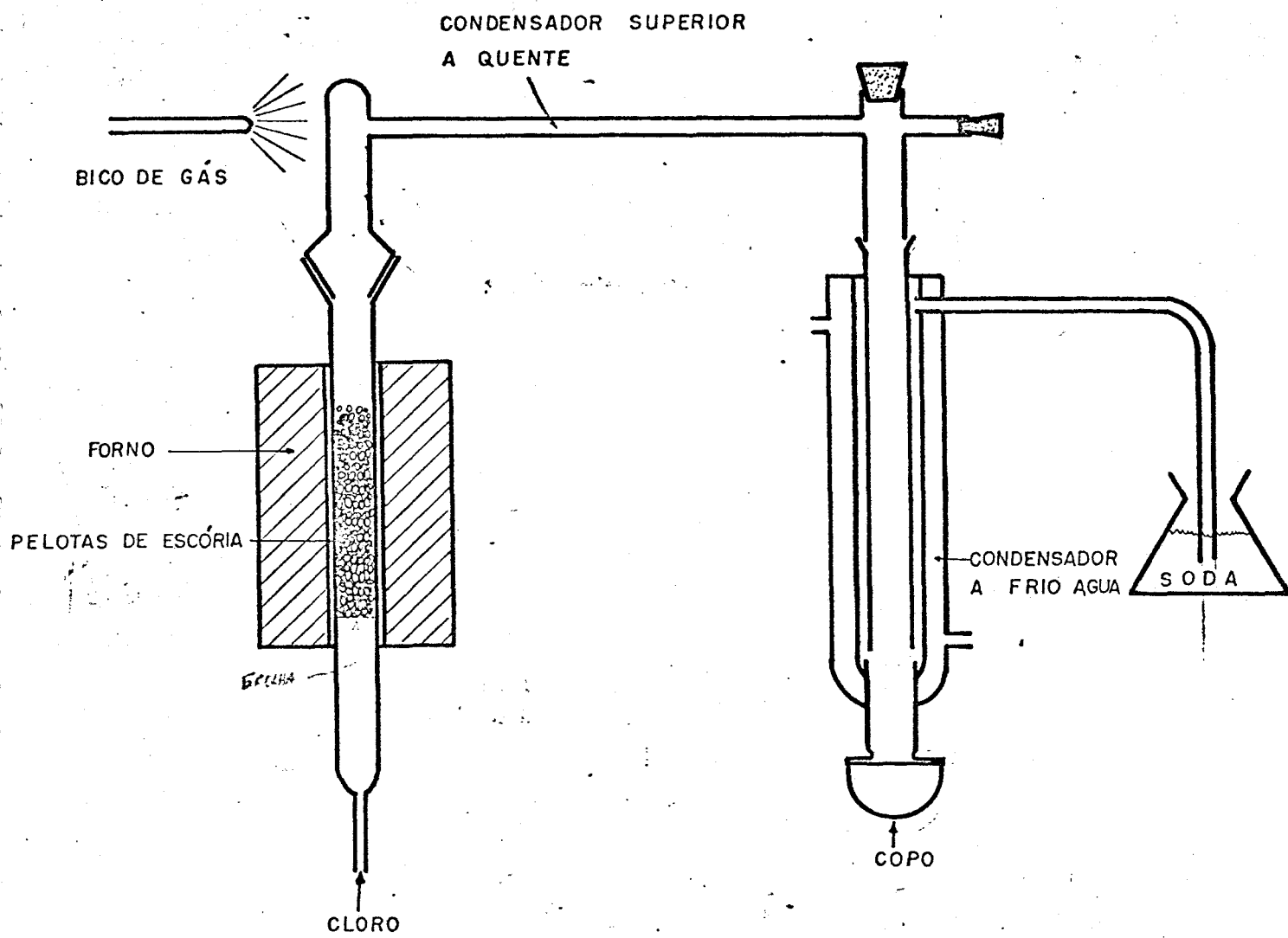


FIGURA 1 - Esquema do Equipamento

5. DISCUSSÃO E RESULTADOS

5.1. Redutor

Uma série de três clorações foi conduzida para verificar a influência da adição de redutor. Nestas experiências, como em todas as demais, o cálculo das extrações foi feito pela diferença entre as análises do material inicial e do resíduo após a cloração.

Os resultados constam da Tabela III

Tabela III

Cloração em diferentes condições redutoras

REDUTOR	% EXTRAÇÃO			
	Sn	Nb	Ta	Si
	77	35	32	3
CO	88	62	36	21
C(15g/100g esc)	88	53	37	16
C(30g/100g esc)	84	58	37	20
C(45g/100g esc)	88	57	34	20

Temperatura - 600 °C Tempo - 45 minutos
Vazão de Cl₂ - 0,94g/min

Como se observa, o emprego de um agente redutor aumenta apreciavelmente a extração do estanho do nióbio e do tântalo proporcionando também uma grande elevação na cloração do silício o que não é desejável. Quantidades crescentes de carvão não alteraram as extrações verificadas.

5.2 Razão Cloro: Escória

Na Tabela IV, veem-se os resultados de uma série de clorações com quantidades de cloro crescentes. Isto foi feito mantendo-se uma vazão de cloro constante e variando o tempo de reação.

Tabela IV

Cloração com diferentes quantidades de cloro

Tempo (min)	Massa de Cl ₂ (g)	% EXTRAÇÃO			
		Sn	Nb	Ta	Si
15	14	83	56	58	20
30	28	83	57	59	19
45	43	84	58	60	20
60	56	88	60	62	23
75	71	88	62	64	24
90	85	90	61	62	21
120	113	90	62	63	19
150	141	90	66	56	20

Temperatura - 600 °C Redutor: 15g carvão veg/100g escória
Vazão Cl₂ - 0,94g/ min

Como é fácil deduzir, maiores tempos (e quantidades de cloro) nas condições experimentais utilizadas, redundam em pequeno ou nenhum benefício, quanto à extração dos elementos em questão.

5.3. Temperatura

Outra série de clorações foi conduzida a diferentes temperaturas com os resultados apresentados na Tabela V.

Tabela V

Cloração a diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	% EXTRAÇÃO			
	Sn	Nb	Ta	Si
300	79	35	37	12
400	79	43	42	6
500	89	53	53	18
600	89	76	69	20
700	95	85	78	28
800	96	89	86	42
Vazão de Cl ₂ - 0,94g/min Redutor: 15g carvão veg/100g escória				
Tempo - 45 min				

È evidente que a elevação da temperatura permite aumentar consideravelmente a extração dos elementos contidos na escória, embora isto se verifique também para o silício.

6. CONCLUSÕES

Considerável parte ($\approx 80\%$) do estanho contido na escória pode ser recuperada através da cloração sem o emprego de redutor. Neste caso também é possível extrair parte do tântalo e do nióbio ($\approx 30\%$). O consumo de cloro é, neste caso, muito reduzido.

A temperatura é a variável mais importante na elevação da extração dos diversos elementos, o que é previsível já que a cloração em presença de redutor é limitada pela cinética das reações envolvidas.

Outros elementos presentes na escória são também clorados em menor ou maior grau, mas os resultados não foram incluídos aqui por serem de interesse secundário.

Os cloretos volatilizados nas diversas experiências foram recolhidos e analisados, tendo sido confirmada a presença dos elementos de maior interesse: estanho, tântalo e

nióbio. O cloreto de silício, sendo extremamente volátil não foi condensado, hidrolisando-se ao contacto com a solução de soda.

Os resultados alcançados justificam a continuação dos estudos deste processo, inclusive permitindo uma análise econômica mais realista que poderá levar em conta valores reais de consumo de cloro, temperatura, tempo de reação e recuperações alcançadas.

BIBLIOGRAFIA

1. S.L. May e G.T.Engel "Extraction of Tantalum and Columbium from ores and Concentrates by Chlorination", USBM RJ 6635, 8p. (1965).
2. J.A.M. Hieuwenhuis "Recovery of tin by Chlorination in a fluidized bed", Advances in Extractive Metallurgy, London I.M.M. p.455 a 479 (1968).
3. A.W. Henderson "Chlorination of ores and Concentrates" Journal of Metals Vo N° p.155 a 160 (1964)
4. A.W. Henderson et al. "Chlorination of enxenite concentrates ", Industrial and Engineering Chemistry Vol.50 n° 4 p.611-612(1958)
5. F.Habashi I.Malinsky, "Technical Niobium oxide from pyrochlore CIM Bulletin setembro p.85-90 (1975).
6. R.S.Olsen e F.E. Block; "The Chlorination of Columbite in a fluidized - bed reactor ", Chemical Engineering Symposium Series Vo 66 n° 105 p.225-228 (1970).
7. E.G.Câmara et al. "Preparação de uma análise preliminar de custos no campo da metalurgia extrativa. São José dos Campos,CTA , 18p (1978)
8. E.R.Segnit, "Mineralogical Study of some Brazilian tin smelting slags", Melbourne, CSIRO-Mineral Research Laboratories, 10p . (1978).
9. F.A.S.Ferreira, "Projeto Estanho - relatório de pesquisa", São José dos Campos, PMR/CTA, 7p (1977).