

CINÉTICA DA CLORAÇÃO REDUTORA DO PENTÓXIDO DE NIÓBIO CONTIDO
EM UMA ESCÓRIA ESTANÍFERA

FRANCISCO JOSÉ MOURA¹
EDUARDO DE ALBUQUERQUE BROCCHI²
HÉLIO MARQUES KOHLER³

RESUMO

Experimentos de cloração foram realizados com uma escória estanífera, utilizando carvão vegetal como agente redutor, tendo em vista o desenvolvimento de um modelo matemático que representasse a cinética da gasificação do pentóxido de nióbio contido.

Os resultados indicaram um discreto efeito da percentagem inicial de agente redutor, quando comparado com a influência da temperatura.

As curvas cinéticas obtidas pelo equacionamento matemático apresentam um excelente ajuste com os resultados experimentais.

¹ Eng^o Metalúrgico, M.Sc. - Professor Titular do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC/RJ

² Eng^o Metalúrgico, M.Sc., Ph.D. - Professor Assistente do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC/RJ

³ Eng^o Metalúrgico, M.Sc., Ph.D. - Professor Assistente do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC/RJ

1. Introdução

A maioria dos trabalhos relacionados com cloração até a década de 70 se caracterizavam principalmente pelo aspecto exploratório, sem abordar o comportamento cinético das reações. Neste período foram realizados estudos que objetivavam, por exemplo, avaliações acerca da recuperação dos metais de interesse¹⁻³ e a identificação dos possíveis compostos formados quando da ação do cloro sobre diferentes materiais¹⁰⁻¹¹. Normalmente, as análises termodinâmicas destes trabalhos eram discutidas essencialmente em termos da variação de energia livre padrão ($\Delta G^\circ \times T$).

Posteriormente à década de 70, alguns pesquisadores começaram a divulgar resultados experimentais relacionados com a cinética das reações envolvidas no processo. Sob este prisma, trabalhos tem sido publicados abordando a cloração redutora de diversos materiais, entre os quais concentrados e escórias contendo metais refratários¹²⁻¹⁸.

Os resultados destas investigações indicaram que, em um grande número de casos, a cloração se apresenta como um processo viável em termos da cinética da gaseificação dos metais de interesse. Assim sendo, as principais dificuldades estariam concentradas nos métodos de separação e recuperação dos cloretos e em aspectos que dizem respeito a projetos de engenharia. Contudo, estes aspectos vem sendo superados gradativamente, o que é caracterizado pelo funcionamento de plantas industriais no exterior.

No Brasil, esforços tem sido desenvolvidos em termos de pesquisa básica, assim como na procura de soluções de problemas

relacionados com plantas de cloração de maior escala.

Atualmente, a tendência natural visando uma contribuição adicional ao desenvolvimento do método de cloração, estaria voltada para a elaboração de modelos matemáticos representativos do processo.

O modelo matemático, bem representado estatisticamente, é uma ferramenta de grande importância na interpretação dos resultados experimentais, no projeto e otimização de reatores e na automação de equipamentos de operação.

Sabe-se que as principais dificuldades encontradas na modelagem matemática das reações gás/sólido, principalmente aquelas que envolve a presença de dois sólidos reagentes, deve-se ao grande número de variáveis envolvidas e as alterações estruturais que possam ocorrer durante o progresso da reação 17-19.

Dentro deste contexto, o objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de um modelo matemático que represente a reação de gaseificação do pentóxido de nióbio contido em uma escória estanífera.

2. Metodologia experimental

As composições químicas da escória estanífera e do carvão vegetal utilizados neste trabalho, estão apresentadas nas Tabelas 1 e 2.

Pelo método de picnometria, determinou-se as massas específicas da escória e do carvão vegetal, como sendo em torno de $3,15 \text{ g/cm}^3$ e $1,53 \text{ g/cm}^3$, respectivamente.

Tabela 1 - Composição química da escória.

óxidos	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂
% peso	23,00	4,60	5,16	9,40	5,12	29,00

Tabela 2 - Composição química do carvão vegetal.

constituente	% em peso
carbono fixo	58,34
cinzas	2,25
voláteis	39,41

De posse destes valores, foram calculados os pesos de escória, carvão vegetal e dextrina (utilizada como aglomerante), necessários para confeccionar briquetes sob a forma cilíndrica com 20, 30, e 40% de carvão vegetal, com porosidade em torno de 28%, altura de 1,04 cm e diâmetro de 1,03 cm (Tabela 3).

Tabela 3 - Pesos dos materiais utilizados na confecção dos briquetes.

Peso (g)	20% de C.V.	30% de C.V.	40% de C.V.
Escória	1,355	1,079	0,848
Carvão	0,339	0,482	0,566
Dextrina	0,071	0,084	0,059

Após prensagem a úmido, os briquetes eram aquecidos em atmosfera de nitrogênio no próprio forno de cloração, desde 100°C até a temperatura de ensaio, com o intuito de eliminar a água e decompor a dextrina. Este procedimento foi adotado baseado em vários testes, onde se avaliava a perda de peso da

amostra devido ao aquecimento.

Os experimentos foram realizados com o objetivo de se estudar os efeitos da temperatura e da percentagem de carvão vegetal sobre a cinética de gaseificação do pentóxido de nióbio.

Os briquetes confeccionados com os três percentuais de carvão vegetal foram colocados em um cadinho de alumina, suspenso no interior do tubo de mulita por um fio de platina. Em seguida, eram aquecidos em atmosfera de nitrogênio até a temperatura de reação, quando substituía-se o fluxo de nitrogênio pelo fluxo de cloro de 0,175 l/min. Após determinados tempos de reação o fluxo de cloro era interrompido e a amostra retirada do forno com o intuito de ser pesada e analisada quantitativamente.

As amostras parcialmente reagidas foram lavadas com água deionizada a fim de solubilizar os cloretos não voláteis nas temperaturas dos ensaios. Posteriormente, as soluções eram filtradas com papel de filtro isento de cinzas, que era eliminado juntamente com o excesso de carbono pela queima em um forno de mufla a 900°C. Finalmente, com os resíduos da queima eram confeccionadas as pastilhas vitreas necessárias às análises quantitativas dos óxidos dos metais de interesse por fluorescência de raios-X e o licor analisado por absorção atômica.

3 - Desenvolvimento do Modelo

Nesta seção está apresentado o modelo matemático que representa, dentro de testes estatísticos aceitáveis, o

progresso da reação de gaseificação do Nb_2O_5 contido. O modelo foi desenvolvido para o Nb_2O_5 , por este se encontrar em maior teor na escória estanífera, diminuindo assim a possibilidade de erros decorrentes das análises químicas.

A luz dos resultados experimentais observou-se que a velocidade da reação de gaseificação do Nb_2O_5 poderia ser representada pela seguinte expressão (mais simples possível).

$$v = dy/dt = U/\Delta t \quad , \text{ onde:} \quad (3.1)$$

v é a velocidade de reação [min^{-1}],

dy/dt é a taxa de variação da percentagem de Nb_2O_5 gaseificada com o tempo [%/min],

t é o tempo de exposição ao cloro [min], e

U é um fator de correção uma vez que "y" é dado em termos percentuais.

Integrando a equação diferencial (3.1), tem-se:

$$t + t^* = K_0 \cdot \exp(y/U) \quad , \text{ onde:} \quad (3.2)$$

t^* e K_0 são parâmetros da equação [min].

Supondo que o parâmetro t^* possa ser definido em função de uma variável "z" do processo, segundo a equação diferencial:

$$dt^*/dz = Q'z \quad , \text{ virá portanto...}$$

$$t^* = Q \cdot z^2 + I$$

Observando os resultados da interpolação da equação (3.2), apresentados na Tabela 4, nota-se que a percentagem de carvão vegetal na mistura inicial exerce um efeito pouco significativo em relação ao efeito da temperatura sobre t^* , ao mesmo tempo que "z" pode ser representado pelo inverso da temperatura, assim:

$$t^* = Q/T^2 + I \quad , \text{ onde:} \quad (3.3)$$

Q é uma constante de proporcionalidade e
 I é a constante de integração homogênea ao tempo.

Adotando o formalismo de Arrhenius para os valores de " K_0 ", vem

$$K_0 = P \cdot \exp[EA/(R.T)] \quad , \text{ onde:} \quad (3.4)$$

P é um parâmetro proporcional ao fator de frequência [min],
 EA é a energia de ativação aparente [J/mol-g] e
 R é a constante universal dos gases [8,317 J/mol-g K].

Das equações (3.2), (3.3) e (3.4), obtém-se a equação global que representa o comportamento cinético da cloração do Nb_2O_5 em função da temperatura e do tempo de exposição ao cloro.

$$X = y/U = \{ \ln[(t + Q/T^2 + I)/P] - EA/(R.T) \} + b \quad , \text{ onde:} \quad (3.5)$$

X é a conversão e

b é o fator de correção, que mede o ajuste de "x" em função da temperatura (idealmente nulo).

A velocidade de gaseificação do Nb₂O₅ por unidade de área da zona de reação é dada por:

$$v_{Nb_2O_5} = dx/(dt) = 1/[60.K_0.exp(x)] \quad , \text{onde:} \quad (3.6)$$

$v_{Nb_2O_5}$ é a velocidade de gaseificação do Nb₂O₅ [seg⁻¹].

A velocidade inicial de gaseificação do Nb₂O₅ ($v_{Nb_2O_5}^0$), é calculada para conversão (x) igual a zero, assim:

$$v_{Nb_2O_5}^0 = 1/(60.K_0). \quad (3.7)$$

Por outro lado, o tempo (τ) necessário para a conversão total, pode ser definido como:

$$\tau + t^* = K_0.exp(y/U)]y=100$$

$$\tau = K_0e - t^* \quad (3.8)$$

4 - Resultados e discussões

Independentemente das condições experimentais dos ensaios, os resultados obtidos foram tratados por uma equação matemática única (equação 3.2).

Os valores dos parâmetros t^* , K_0 e U , obtidos a partir do ajuste da equação (3.2) aos resultados experimentais, se fez com uma correlação (r) acima de 98% e estão apresentados na Tabela 4.

Como esperado, observa-se na Tabela 4, que os valores de

U não se alteram significativamente em função das variáveis do processo e o seu valor médio é 93,64.

A partir da Tabela 4, observa-se também que os valores de t^* e K_0 são mais sensíveis às variações de temperatura do que às variações da percentagem de carvão vegetal na mistura inicial (%CVi).

A luz deste fato e para não aumentar a complexidade da equação (3.5), optou-se por omitir o efeito desta última variável no modelo.

Os valores das constantes de proporcionalidade (Q) e de integração (I), obtidos a partir do ajuste da equação (3.3) aos resultados de t^* apresentados na Tabela 4 são iguais a $4,693 \times 10^7$ min.K² e 20,46 min, respectivamente.

Tabela 4 - Parâmetros t^* , K_0 e U, da equação 3.2.

% CVi	T(K)	873	973	1073
20	t^* (min)	43,49	26,31	22,37
	K_0 (min)	45,03	31,24	26,50
	U	88,95	94,82	94,81
	r (%)	98,25	100,0	99,61
30	t^* (min)	42,99	28,48	25,13
	K_0 (min)	44,89	31,00	27,09
	U	89,22	94,67	95,99
	r (%)	99,64	99,93	99,94
40	t^* (min)	41,52	21,49	19,75
	K_0 (min)	43,45	26,84	23,48
	U	90,49	96,56	97,24
	r (%)	98,85	99,93	99,32

Os ajustes dos valores K_0 , também apresentados na Tabela 4, foram feitos a partir da equação (3.4). Os valores dos parâmetros P e E_a/R são iguais a 2,169 min e 2610 K, respectivamente.

De posse dos valores de U , Q , I , P e E_a/R da equação (3.5) foram levantadas, com auxílio de um microcomputador, as curvas cinéticas relativas às percentagens de Nb_2O_5 gaseificado em função do tempo de exposição ao cloro, apresentadas nas Figuras 1 a 4. O ajuste desta aos resultados experimentais se fez com uma correlação função versus medidas, igual a 99%. Na Figura 5, que proporciona Uma visualização gráfica desta correlação, estão apresentados os valores calculados pelo modelo versus resultados obtidos experimentalmente, em termos de percentagem de Nb_2O_5 gaseificado. Tal fato Indica que estatisticamente o modelo representa o fenômeno químico.

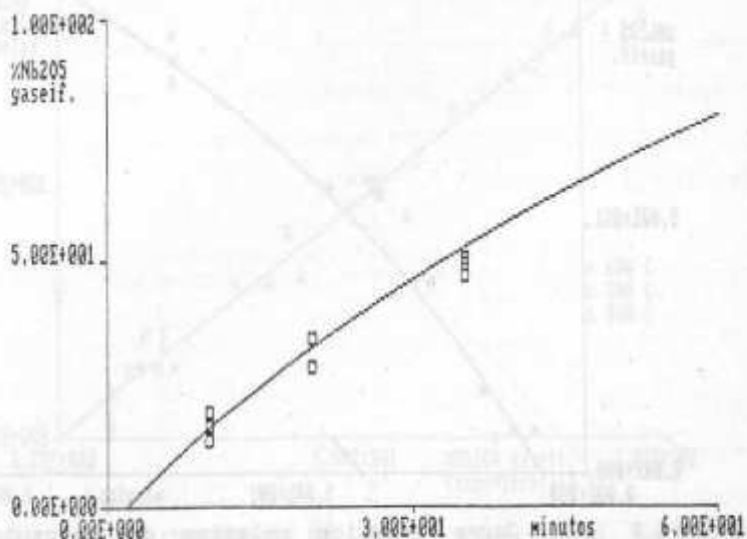


Figura 1

Curva cinética relativa às percentagens de Nb_2O_5 gaseificada em função do tempo, para as amostras ensaiadas a $600^{\circ}C$.

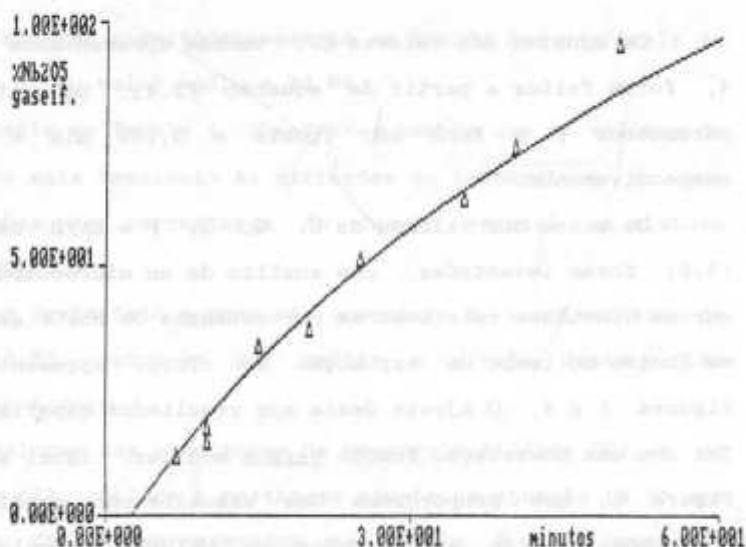


Figura 2 Curva cinética relativa às porcentagens de Nb₂O₅ gasificada em função do tempo, para as amostras ensaiadas a 700°C.

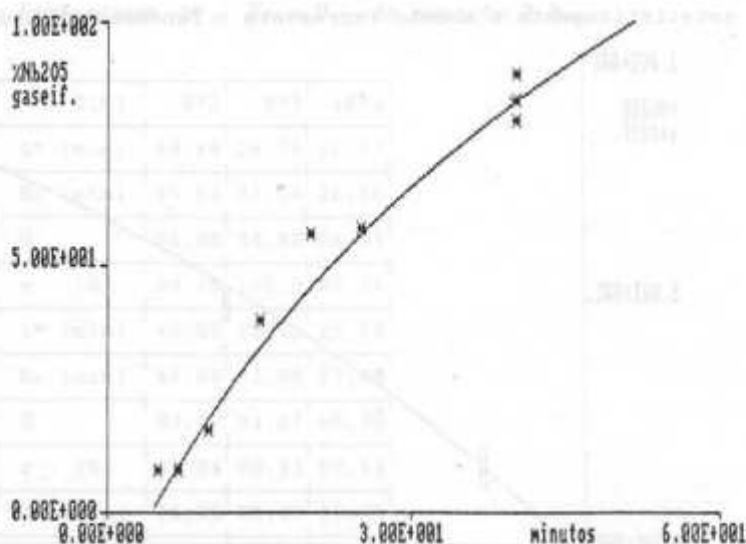


Figura 3 Curva cinética relativa às porcentagens de Nb₂O₅ gasificada em função do tempo, para as amostras ensaiadas a 800°C.

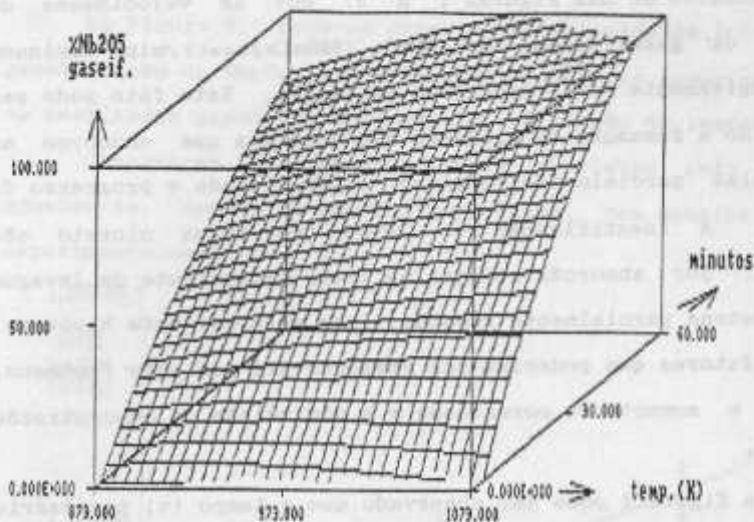


Figura 4 Percentagens de Nb₂O₅ gasificado em função da temperatura e do tempo de exposição ao cloro.

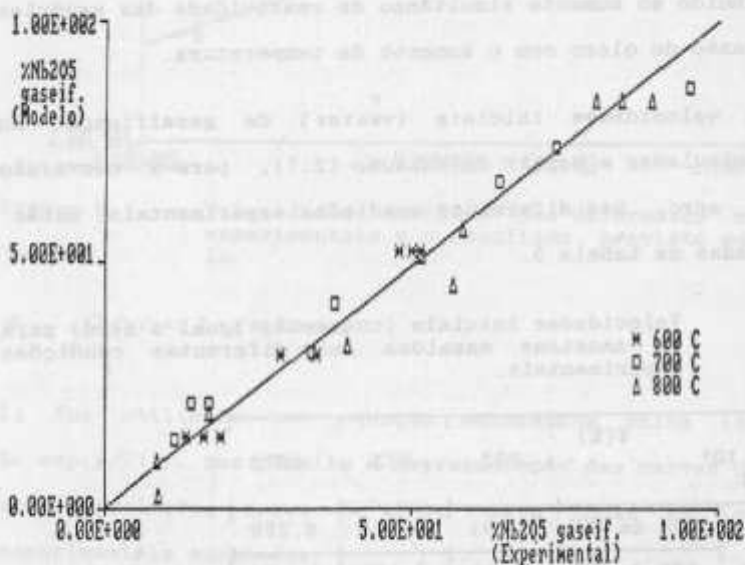


Figura 5 Percentagens de Nb₂O₅ gasificado, calculadas pelo modelo versus resultados experimentais.

Observa-se nas Figuras 1 a 3, que as velocidades da reação de gaseificação do Nb_2O_5 ($\%Nb_2O_5\text{gaseif}/\text{min}$) diminuem progressivamente com o progresso da reação. Este fato pode ser atribuído a formação de cloretos não voláteis que encobrem as partículas parcialmente reagidas, dificultando o progresso da reação. A identificação do Ca^{+2} , que forma cloreto não volátil, por absorção atômica no licor proveniente da lavagem das amostras parcialmente reagida, vem reforçar esta hipótese. Outros fatores que poderiam ser responsáveis por este fenômeno, seriam o aumento da porosidade e a diminuição da concentração de Nb_2O_5 .

Na Figura 4 pode ser observado que o tempo (τ) necessário para a conversão total (100% de Nb_2O_5 gaseificado) diminui progressivamente com o aumento de temperatura. Tal fato pode ser atribuído ao aumento simultâneo da reatividade das espécies e da difusão do cloro com o aumento da temperatura.

As velocidades iniciais ($v_{Nb_2O_5}^0$) de gaseificação do Nb_2O_5 , calculadas a partir da equação (3.7), para a conversão igual a zero, nas diferentes condições experimentais, estão apresentadas na tabela 5.

Tabela 5 Velocidades iniciais (conversão igual a zero) para as amostras ensaiadas nas diferentes condições experimentais.

$v_{Nb_2O_5}^0 \cdot 10^4$ (seg^{-1})	T(K)			
		873	973	1073
Amostas	20% de CV1	3,701	5,334	6,289
	30% de CV1	3,713	5,375	6,152
	40% de CV1	3,837	6,208	7,100

Na Figura 6, pode-se observar as velocidades iniciais de gaseificação do Nb_2O_5 , nas diferentes condições experimentais e os resultados previstos pelo modelo, em função da temperatura.

Observa-se que os resultados previstos pelo modelo ajustam-se, dentro de uma boa correlação, com aqueles obtidos experimentalmente.

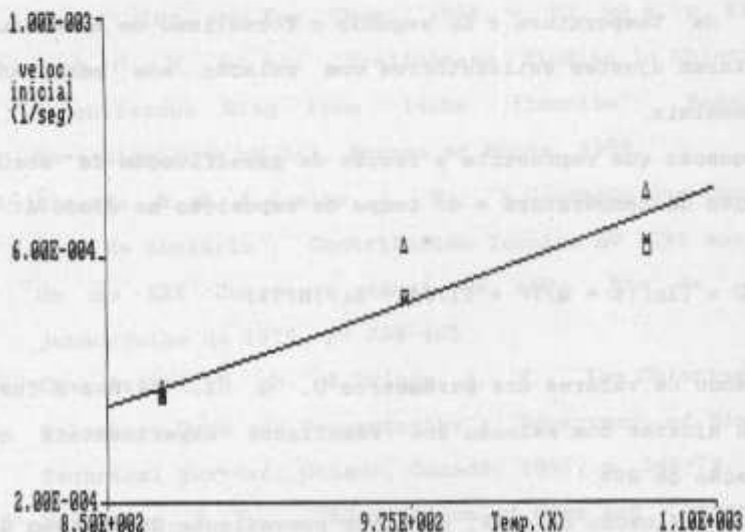


Figura 6 Velocidades iniciais nas diferentes condições experimentais e o resultado previsto pelo modelo.

4. Conclusões

- 1) Foi utilizada uma equação matemática única ($t + t^* = K_0 \cdot \exp(y/U)$), que permite a representação das curvas cinéticas com correlações acima de 98%, para todas as condições experimentais ensaiadas.

2) Como esperado, o parâmetro U independentemente das condições experimentais e dos tipos de amostras, tiveram seus valores calculados próximos de 100. Os valores dos parâmetros t^* e K_0 são significativamente mais sensíveis às variações de temperatura do que às variações da percentagem de carvão vegetal inicial na amostra. Desta forma, t^* representado em função da temperatura e K_0 segundo o formalismo de Arrhenius, propiciaram ajustes satisfatórios com relação aos resultados experimentais.

3) A equação que representa a reação de gaseificação do Nb_2O_5 , em função da temperatura e do tempo de exposição ao cloro é:

$$x = y/U = \{ \ln[(t + Q/T^2 + I)/P] - E_a/(R.T) \}$$

Utilizando os valores dos parâmetros U, Q, I, E_a/R e P foram obtidos ajustes com relação aos resultados experimentais com correlação de 89%.

4) A identificação do Ca^{2+} , no licor proveniente da lavagem das amostras parcialmente reagidas, reforça a hipótese de formação de cloretos não voláteis em torno das partículas não reagidas, dificultando progresso da reação.

5) O aumento da temperatura é responsável por um aumento da velocidade inicial da reação de gaseificação do pentóxido de nióbio.

6) Os tempos necessários para a completa gaseificação do pentóxido de nióbio indicam que a cloração redutora pode ser utilizada como uma etapa na rota de recuperação destes metais, a partir da escória proveniente da metalurgia do estanho.

6. Referências Bibliográficas

- 1- May, S. L. & Engel, G. T.; "Extraction of Tantalum and Columbium from ores and Concentrates by Chlorination"; Report of Investigations 6635, Bureau of Mines, 1965.
- 2- Henderson, A. W. et al; "Chlorination of Euxenite Concentrate"; Ind. and Eng. Chem., 1958, v. 50, nº 4, p. 611-12.
- 3- Barr, M. M. et al; "Preliminary Studies in Chlorinating Titaniferous Slag from Idaho Ilmenite"; Report of Investigations nº 543, Bureau of Mines, 1958.
- 4- Almeida, N. N. & Coelho, J. G.; "A Cloração dos Concentrados de Anatásio"; Contribuição Técnica nº 1291 apresentada no XXX Congresso Anual da ABM, Rio de Janeiro Junho/julho de 1975, p. 399-405.
- 5- Chakravarti, B. N. & Prince, A. T.; "The Chlorination of Columbium Ores and Concentrates"; Department of Mines and Technical Surveys, Ottawa, Canadá, 1957, p. 349-75.
- 6- Henderson, A. W.; "Chlorination of Ores and Concentrates" Journal of Metals, fevereiro 1964, p. 155-60.
- 7- Rocha, P. C. P. & El-Naggar, M. M.; "Abertura da Scheelita por cloração"; Anais do XXIX Congresso da ABM, Porto Alegre, RS, Julho 1974, p. 81-86.
- 8- Campos, T. P. et al; "Extração de Zircônio do Caldasito por Processo de Cloração"; Anais do XXV Congresso Anual da ABM, Porto Alegre, RS, 8/7 de 1970, p. 201-08.
- 9- Almeida, N. N. et al; "Cloração da Ilmenita"; Anais do XXV Congresso Anual da ABM, Porto Alegre, RS, 1970, p. 209-15.
- 10- Lind, R. & Ingles, T. A.; "The Chlorination of Niobium Ores and Oxides"; U. K. Atomic Energy Authority, Ind. Group, 1959.

- 11- Fairbrother, F. et al; "The Oxytrichlorides and Oxytribromides of Niobium and Tantalum"; Journal of the Less-Common Metals, 1959, V. 1, p. 206-16.
- 12- Brocchi, E. A. & Jeffes, J. H. E.; "Reduction Chlorination of Niobium Pentoxide"; anais do Extraction Metallurgy '85 symposium, IMM, London, 9/12 september 1985, p.741-56.
- 13- Brocchi, E. A. & Jeffes, J. H. E.; "Reduction Chlorination of a Nb-Ta-bearing Slag and a Brazilian Pyrochlore Concentrate"; Anais do Mineral Processing and Extractive Metallurgy, The Institution of Mining and Metallurgy (IMM), Kunming, China 1984, p. 161-70.
- 14- Gameiro, D. H.; "Aspectos da Cloração Redutora de Concentrados de Pirocloro"; Tese de Mestrado, Pontificia Universidade Católica, Rio de Janeiro 1984.
- 15- Swaminathan, K. et al; "Chloridization Beneficiation of Ilmenite"; Met. Transactions B, 1984, v. 15B, p. 259-75.
- 16- Srinivisan, K. R. et al; "Kinetics of Chlorination of the Pentoxides of Nb and Ta by Chlorine and Carbon-Monoxide"; Transactions of the Indian Institute of Metals, sep. 1968.
- 17- Bicerolu O. et al; "The Chlorination Kinetics of Zirconium Dioxide in the Presence of Carbon"; The Canadian Journal of Chemical Engineering, june 1980, v. 85, p. 357-66.
- 18- Barin, I. et al; "On the Kinetics of the Chlorination of Titanium Dioxide in the Presence of Solid Carbon"; Met. Transactions B, June 1980, v.11B, p. 199-207.
- 19- Freitas, L. R. et al; "Cloração de Materiais portadores de Nióbio"; Revista da CVRD, 1985, v. 6, nº 21, p. 43-51.