

RECUPERAÇÃO DE ALUMÍNIO A PARTIR DE ESCÓRIAS DA PRODUÇÃO DE FERRO-NIÓBIO

G. T. Silvestre ¹, C. A. Silva ², I. A. Silva ³, V. A. Leão ⁴

¹ CBMM, Araxá, Minas Gerais

² Redemat, Praça Tiradentes 20, 35400-000 Ouro Preto, Minas Gerais, casilva@em.ufop.br

³ Dep. Metalurgia Campus do Morro do Cruzeiro S/N, 35400-000 Ouro Preto, Minas Gerais, itavahn@em.ufop.br

⁴ Redemat, Praça Tiradentes 20, 35400-000 Ouro Preto, Minas Gerais, versiane@em.ufop.br

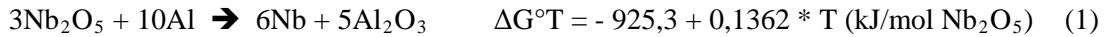
RESUMO

A produção de ferronióbio gera uma quantidade considerável de escória, contendo, além de óxido de nióbio, quantidades apreciáveis de alumina. Este resíduo é classificado como não inerte e não tóxico, de modo que tecnologias projetadas para a minimização de seus volumes devem ser levadas em consideração. Este trabalho analisa resultados relativos à digestão alcalina desta escória, realizada com o intuito de recuperar a alumina contida. Apresentam-se os dados referentes ao grau de recuperação em função de parâmetros como relação sólido/líquido, quantidade de álcalis, granulometria e temperatura. O produto da precipitação / calcinação é comparado ao produto disponível no mercado.

PALAVRAS-CHAVE: alumina, recuperação global, recuperação química, ferronióbio, escória

1. INTRODUÇÃO:

Nas últimas décadas, o consumo de ligas ferronióbio tem acompanhado harmonicamente a produção mundial de aço em virtude das melhores qualidades físicas e termomecânicas que o nióbio confere ao aço. O processo de produção de nióbio envolve a redução aluminotérmica do concentrado de Nb_2O_5 , sendo descrito pela seguinte reação global:



Gera-se uma certa quantidade de escória, a qual depende da composição do concentrado de pirocloro. A quantidade de calor liberado no processo de redução aluminotérmica do pentóxido de nióbio é insuficiente para a formação da liga Fe-Nb, e por isso, a necessidade e importância da ocorrência da redução aluminotérmica dos grânulos de hematita:



Esta reação aporta calor suplementar para a fusão da escória, aumentando a separação entre escória e banho metálico, facilitando a formação da liga ferro-nióbio. A redução aluminotérmica das partículas de hematita é também uma fonte adicional de escória. Sattelberger & Löber (2001) ressaltam que temperaturas maiores do que 2050°C devem ser alcançadas para que a escória seja líquida e de modo a alcançar boa separação entre esta e o metal líquido. Por razões econômicas, o teor de alumínio residual na liga Fe-Nb deve ser no máximo 1%, embora valores maiores permitam alcançar maiores rendimentos de nióbio. A quantidade de escória depende da quantidade e composição do concentrado do pirocloro e da quantidade e composição do minério de ferro, as quais determinam a quantidade de alumínio requerida, bem como da quantidade de fundentes e outros materiais componente da carga, como CaO e CaF_2 , tabela I. Gupta & Suri (1994) ressaltam que pequenas adições de CaF_2 são necessárias para elevar a fluidez da escória e a eficiência de separação da escória do banho metálico.

Tabela I – Detalhes da produção de ferro-nióbio a partir do pirocloro por meio de redução aluminotérmica Gupta, 2003

Carga de Reação	Análises			
	Ferronióbio		Escória	
Concentrado de Pirocloro				
18t (60% Nb_2O_5)	Nb	66%	Alumina	48%
Óxido de Ferro	Fe	31%	CaO	25%
	4t (68% Fe)	Si	1,5%	TiO ₂
Pó de Alumínio	Al	0,5%	BaO	2%
	6t	Ti	0,10%	Tr ₂ O ₃
Cal	P	0,10%		
	500kg	S	0,04%	Nb_2O_5
Fluorita	C	0,08%	ThO ₂	2%
	750kg	Pb	0,02%	U ₃ O ₈

A evidência de que o volume de escória gerado no processo é significativo pode ser encontrada na tabela II.

Tabela II – Balanço de massa no processo aluminotérmico do concentrado de nióbio (Technical Report for Niobec Mine – February, 2009)

Entradas	Saídas
6400kg por batelada: Concentrado de Nióbio e Finos Reciclados Alumínio e Hematita	2230kg de liga FeNb 4100kg de escória Liga FeNb com 66% Nb e 34% Fe

É evidente a pressão que a sociedade exerce sobre os meios produtores, no sentido de oferecer produtos com preço e qualidade, porém ao custo mínimo em termos de sustentabilidade ambiental. A indústria de ferronióbio enfrenta desafios semelhantes. Apesar da importância do tema, dados da literatura aberta são escassos. Por exemplo, como proposto por Porto et al. (2001) alumínio (ou alumina) poderia ser extraído da escória de produção de Fe-Nb, via lixiviação ácida ou alcalina, figura 1. De acordo com o mesmo o grau de recuperação de alumina depende da distribuição granulométrica das partículas de escória, pH da solução, temperatura, relação sólido/líquido e intensidade de agitação da suspensão. Ainda, a diminuição do tamanho das partículas de escória, o aumento do tempo de contato das partículas e do líquido na suspensão e a redução da relação sólido/líquido mostraram aumentar a eficiência de recuperação da alumina.

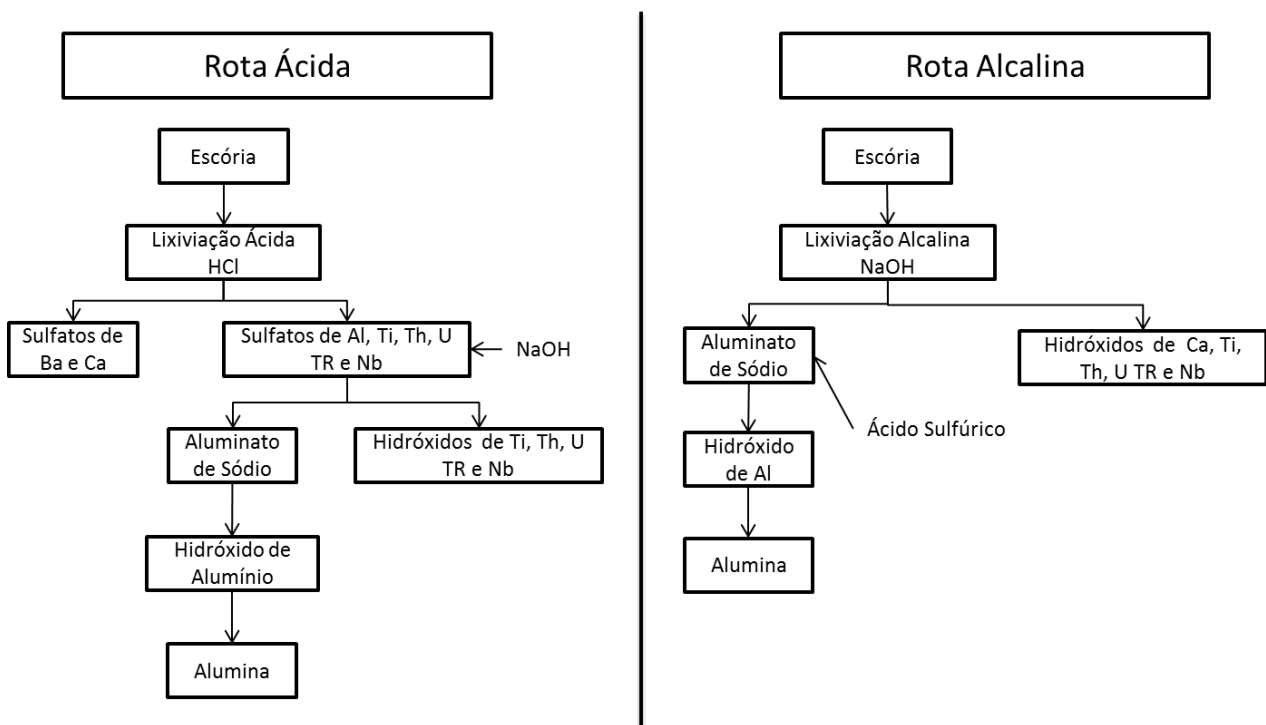


Figura 26 - Rotas de extração da alumina da escória (PORTO et al. 2001)

Da escória gerada na redução aluminotérmica do Nb_2O_5 , além da alumina, é possível extrair por lixiviação ácida ou alcalina, sulfatos ou hidróxidos de cálcio, bário, titânio, tório, urânio, trítio e nióbio, com vantagens metalúrgicas e econômicas em comparação com as obtidas via tratamento da lama vermelha gerada no processo Bayer (Porto et al., 2001). Este trabalho trata da recuperação de alumina contida em escórias de produção de ferronióbio, rota aluminotérmica. Utiliza-se um tratamento de dissolução alcalina e o produto de precipitação é comparado à alumina comercial convencional.

2. METODOLOGIA:

Amostras de escória granulada (50 kg) foram coletadas nas células de disposição, sendo homogeneizadas, britadas e quarteadas. Foram preparados 2 lotes para a realização dos testes: 1 - amostra tal como entregue, denominada TQ; 2- Amostra moída abaixo de 270#. As amostras foram caracterizadas quimicamente por DRX – MEV (difração de raios-x e microscopia eletrônica de varredura).

Os testes de digestão foram realizados em escala de bancada. Um fluxograma mostrando as várias etapas destes testes é apresentado na figura 2. O efeito das seguintes variáveis foi estudado:

1. Amostras de escória tal como entregue (TQ) e escória moída;
2. Temperatura da digestão: ambiente, 50oC e 90-95 oC ;
3. Relação sólido (escória) / líquido (solução cáustica): 0,6 – 0,9 e 1,2;
4. A precipitação do óxido de alumínio na temperatura ambiente sem carga de semente e a calcinação realizada a 900 oC.

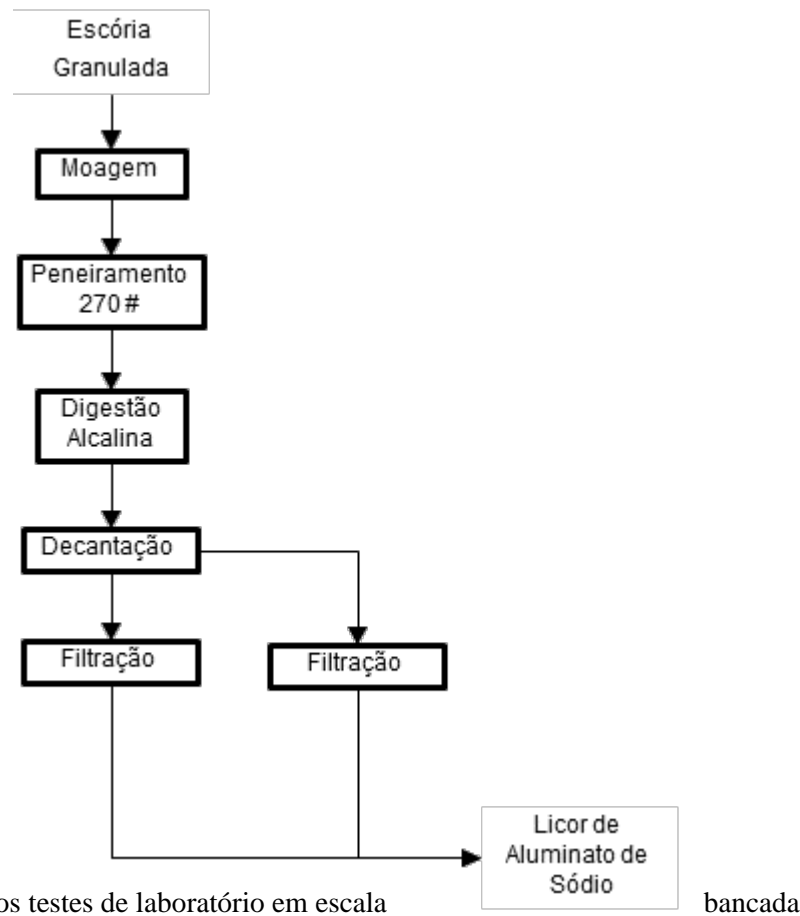


Figura 2 - Fluxograma dos testes de laboratório em escala

bancada

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização química da escória apresentou os resultados resumidos na tabela III.

Tabela III – Caracterização química da escória metalúrgica

Composição	%
Al ₂ O ₃	39,5
BaO	17,0
Nb ₂ O ₅	2,1
CaO	7,2

A caracterização DRX-MEV mostrou a presença de gibsita, forma de alumínio que apresenta solubilidade na digestão alcalina. Caracterizações anteriores mostraram que a escória obtida pelo processo de granulação apresenta maior quantidade de gibsita que a escória obtida no processo de solidificação (bloco).

Os resultados dos testes são apresentados pela extração da digestão (ED) e a recuperação da digestão e filtração (média da recuperação global (RG) e recuperação química (RQ)). Os valores de RG e RQ se apresentaram próximos, conferindo confiabilidade nas análises. A seguir são analisados os efeitos das várias variáveis de processo.

3.1. Influência da Temperatura

A recuperação de alumínio na digestão e filtração foi superior na temperatura de 90-95 °C (figura 3). As diferenças entre as curvas representam o licor retido no resíduo e, portanto, perdido no processo de filtragem. O resíduo apresentou baixa taxa de filtração (forma de pasta), indicando dificuldade para manuseio em escala industrial. Nestes testes utilizou-se escória como entregue.

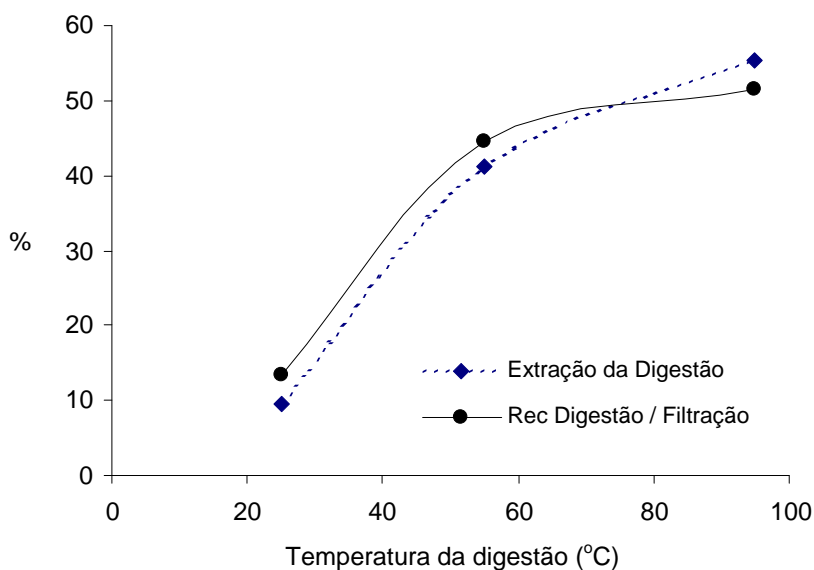


Figura 3 – Testes para avaliação do efeito da temperatura na digestão / filtração da amostra TQ.

Por outro lado o aumento da temperatura da digestão proporcionou melhor extração de alumínio elevando a relação A/C (relação entre aluminato de sódio (base Al_2O_3) e soda cáustica (base Na_2CO_3)). Nestes testes utilizou-se amostra como entregue TQ. Na figura 4 são apresentados os resultados.

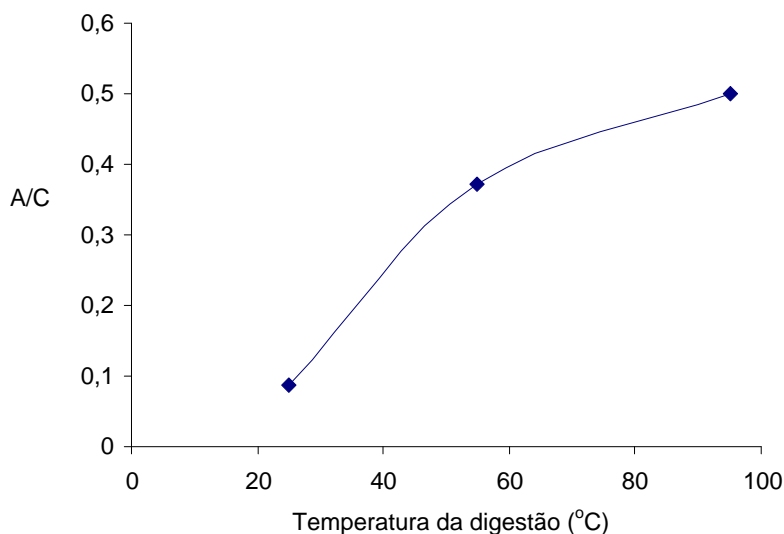


Figura 4 – Influência da temperatura na relação A/C, amostra TQ.

3.2. Influência da Granulometria

A recuperação de alumínio na digestão e filtração foi superior na amostra moída abaixo de 270#. O resíduo apresentou maior dificuldade de filtração na amostra moída, indicando dificuldade para manuseio em escala industrial. Nestes testes utilizou-se temperatura de 90-95 °C. Na figura 5 são apresentados os resultados

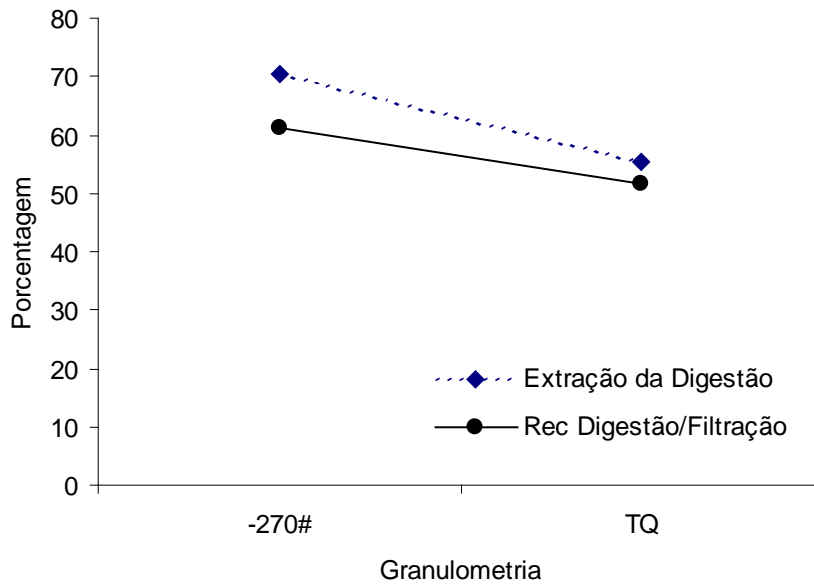


Figura 5 – Influência da granulometria na digestão / filtração.

3.3 Influências da Relação massa Escória inicial e Solução Cáustica inicial (S/L)

O aumento da relação S/L (escória/solução cáustica) levou à redução da extração da digestão provavelmente devido à falta de agitação apropriada. Neste teste utilizou-se temperatura de 90-95°C e escória como entregue. Na Figura 6 são apresentados os resultados.

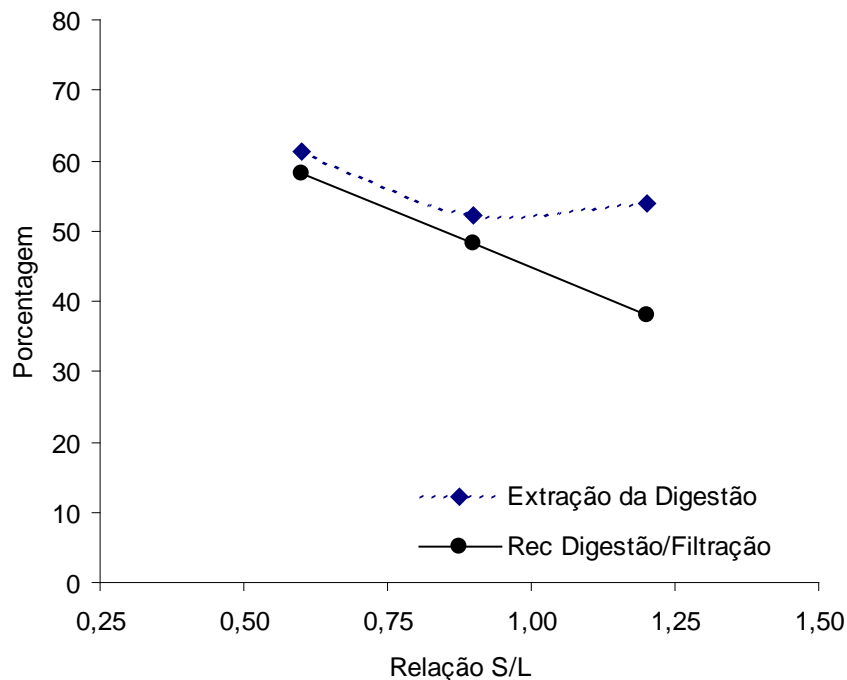


Figura 6 – Influência da relação S/L na recuperação de alumínio, amostra TQ.

3.4 Precipitação e Calcinação

Os primeiros testes de precipitação do hidróxido de alumínio foram conduzidos na temperatura ambiente; a precipitação ocorreu de forma lenta, devido a não utilização de semente. A caracterização do óxido de alumínio obtido (análise semi-quantitativa normatizada) é apresentada na tabela IV. Ressalta-se a presença dos principais contaminantes: Sódio, indicando soda ocluída durante a precipitação, a qual pode ser controlada pelas variáveis do processo (temperatura de precipitação e carga da

Tabela IV – Caracterização semi-quantitativa do precipitado e do calcinado (valores aproximados).

Precipitado		Calcinado	
Análise	Porcentagem aproximada	Análise	Porcentagem aproximada
Al ₂ O ₃	95 - 96	Al ₂ O ₃	98 - 99
Na ₂ O	2 - 3	Na ₂ O	1,0 - 0,5
BaO	1,0 - 1,5	BaO	1,0 - 0,5
CaO	0,2 - 0,3	CaO	0,1 - 0,2
SiO ₂	0,10 - 0,15	SiO ₂	0,05 - 0,10
Cl	0,02 - 0,04	Fe ₂ O ₃	0,01 - 0,02

da semente); Bário e Cálcio, sugerindo o desenvolvimento de algum processo de tratamento do licor para controle destes contaminantes. A mesma tabela apresenta a caracterização química da alumina calcinada

Foram também realizados testes de digestão os quais incluíram a utilização de uma autoclave PARR, obtendo-se melhorias significativas de qualidade e rendimentos. Recuperação da ordem de 74% foi atingida sobre a alumina total contida na escória granulada após moagem (<270#) utilizando reator pressurizado (4 kgf/cm²) com temperatura entre 130 °C – 140 °C. Foi obtida a precipitação do Aluminato contido no licor na forma de hidróxido de alumínio (hidrato) com níveis de contaminação e granulometria compatíveis com as especificações de uma indústria convencional de processamento de bauxita. O resíduo da digestão, após filtração / lavagem / tratamento, apresentou redução de 45,8% (v/v) comparativamente à escória granulada original. O resíduo após tratamento com gesso (20% p/p) foi classificado como “classe II”. A alumina obtida após calcinação (900°C – 2 h) apresenta caracterização química e granulométrica próxima à alumina padrão para redução

4. CONCLUSÕES

Tendo-se em vista os resultados obtidos neste estudo de recuperação de alumina a partir de escória granulada da produção de ferronióbio, conclui-se que:

- O processo é sensível à temperatura, à granulometria da escória, à relação sólido / líquido, assemelhando-se, de forma qualitativa, ao Processo Bayer.
- Os testes mostraram a possibilidade de extração de alumínio da escória granulada por digestão alcalina.
- Foi possível obter precipitado de hidróxido de alumínio e alumina calcinada com pureza entre 96-99%.

5. AGRADECIMENTOS

À CBBM por permitir a realização deste trabalho.

6. REFERÊNCIAS

Gupta, C. K. Chemical Metallurgy Principles and Practice Wiley-Vch Verlag Gmbh & Co. K
kgaa, 2003

Gupta, C.K. & Suri, A.K. Extractive Metallurgy of *Niobium* Technology & Engineering, 1994, p 272.
www.books.google.com.br

Porto, A.F., Loureiro, F.L., Sobral, L.G.S. e Santos, F.H.S. Reciclagem de alumínio a partir de escórias da
produção de ferro-nióbio, 2001 - www.cetem.gov.br

Niobec Mine Quebec, Canada – Iamglod - Ni 43-101 Technical Report for Niobec Mine Quebec, Canada
(february 2009)

Sattelberger, S. & Löber, G. Production of High Purity Niobium Masteralloys - Gfe Gesellschaft für
Elektrometallurgie Mbh, 2001. www.gfe.com