

TRATAMENTO DE ESCÓRIA ESTANÍFERA POR CLORAÇÃO DIRETA

BROCCHI, E.A.¹, NAVARRO, R.C.S.², LACOMBE, M.³, BRANT, J.C.⁴

¹Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, ebrocchi@puc-rio.br

²Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, rogerioncs@gmail.com

³Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, manoela.lacombe@gmail.com

⁴Universidade do Estado do Rio de Janeiro, brantjose@gmail.com

RESUMO

As inevitáveis considerações ambientais tem sido fonte de motivação para o desenvolvimento de processos que visam ao reaproveitamento de resíduos industriais, dentre os quais se destacam as escórias oriundas de processos pirometalúrgicos, fontes em potencial de metais de elevado valor tecnológico. Escórias geradas durante a produção de estanho, por exemplo, apresentam teores significativos de tântalo, nióbio e zircônio. Neste contexto, o processo de cloração se configura como uma alternativa viável visando tanto à recuperação de tais elementos na forma de cloretos voláteis bem como o enriquecimento do referido resíduo nesses metais. No presente trabalho, estudou-se a cloração direta de amostras de escória estanífera a 1273 ± 5 K. Após a etapa reacional, realizou-se a remoção dos cloretos não voláteis produzidos, mediante solubilização a quente em água destilada. Após filtração do resíduo sólido, as amostras foram caracterizadas por difração de raios x (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados obtidos indicaram que a metodologia proposta permitiu a elevação dos teores de Zr e Ti no material clorado. Observou-se também um acentuado teor de Nb tanto nas amostras originais quanto nas resultantes do processo de cloração. Finalmente, as diferentes frações se comportam de maneira muito semelhante no que diz respeito às conversões determinadas após a etapa de solubilização.

PALAVRAS-CHAVE: cloração direta; escória estanífera; zircônio; nióbio; titânio.

ABSTRACT

Environmental concerns have continuously motivated the development of processes applied to the reutilization of industrial wastes, such as slags, which are sources of metals with significant technological value. Slags originated during tin extraction, for example, are normally associated with significant concentrations of tantalum, niobium and zirconium. In this context, the chlorination process represents a possible chemical route, either to extract these elements as volatile chlorides, or to enhance their concentrations in the final material. In the present work, the direct chlorination of tin slag samples at 1273 ± 5 K was investigated. After removing non-volatile chlorides through solubilization in hot distilled water, followed by vacuum filtering, the solid samples were characterized through X ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The achieved results indicated that the proposed methodology was able to enhance the amounts of Zr and Ti in the chlorinated material. Moreover, a significant concentration of Nb was detected both in the original and chlorinated samples. Finally, it was verified that all samples showed an analogous behavior in respect of the calculated conversion before and after the solubilization stage.

KEYWORDS: direct chlorination; tin slag; zirconium; niobium; titanium.

1. INTRODUÇÃO

A crescente preocupação ambiental tem motivado o estudo de processos capazes de tratar resíduos industriais, fontes em potencial de metais com elevado valor tecnológico. Neste contexto, as escórias, resíduos oriundos de processos extrativos pirometalúrgicos aplicados a concentrados minerais, sulfetados ou oxidados (Fathi, 2002), e produzidos em larga escala a nível mundial, consistem em um importante exemplo. Nas escórias, é comum encontrar teores apreciáveis de óxidos contendo não apenas o metal de interesse, mas também outros elementos metálicos presentes em menor proporção, mas não menos valiosos do ponto de vista tecnológico. A escória produzida durante a metalurgia do estanho, por exemplo, apresenta significativos teores de metais estratégicos, tais como o zircônio, nióbio, tântalo e titânio (Brocchi, 2008; Satyanarayana, 1993).

No que se refere à recuperação de metais de resíduos industriais, a rota mais comum descrita na literatura para o tratamento de escórias apresenta natureza essencialmente hidrometalúrgica (Huiting Shen, 2003; Laurent De Windt, 2011; Palacios, 2011), que consiste, em linhas gerais, na lixiviação (dissolução dos óxidos presentes), seguida de sucessivas etapas de precipitação. No que tange a utilização de processos pirometalúrgicos, têm-se as clássicas alternativas de redução seletiva (Huiting Shen, 2003; Gong Guo Liu., 2012, Adamczyk, 2009), e, também, os processos voltados à obtenção de produtos intermediários que possam viabilizar uma separação posterior. Dentre estes, encontram-se as rotas de cloração que, normalmente, viabilizam a produção de uma massa volátil (cloretos) contendo os metais de interesse (Gaballah, 1997; Kanari, 2009). De uma maneira geral, se o processo de cloração é desenvolvido em presença de um agente redutor, como, por exemplo, uma fonte de carbono (ex. grafite), a maioria dos metais pode ser convertido em cloretos voláteis (Kellog, 1950). Neste caso, a obtenção do metal de interesse requer a devida separação dos mesmos via processos de condensação seletiva, o que pode, em alguns casos, encarecer consideravelmente o processo. Outra possibilidade, no entanto, consiste em se empregar a cloração na ausência do referido agente. Neste caso, considerável seletividade pode ser alcançada mediante o adequado controle da temperatura, podendo-se, em última instância, clorar os elementos indesejáveis (de menor valor agregado), deixando-se o resíduo final enriquecido em metais tecnologicamente mais interessantes (Kellog, 1950). Neste contexto se insere o presente trabalho, que tem como principal objetivo o estudo da viabilidade da cloração de amostras de escória estanífera a 1273 ± 5 K na ausência de um agente redutor visando à obtenção de uma mistura de óxidos final enriquecida em metais tecnologicamente importantes, como, por exemplo, Ti, Nb e Zr.

2. METODOLOGIA

A escória empregada no presente estudo foi caracterizada granulometricamente, produzindo-se três frações distintas – 2.83 a 4.00mm (A), 0.354 a 1.19mm (B) e menor que 0.210 mm (C). Cada fração foi moída a um tamanho de partícula igual ou inferior a 0.10mm e submetida à ação direta do Cl_2 puro a 1273 ± 5 K para tempos reacionais iguais a 13min e 20min. É importante citar que os intervalos de tempo mencionados podem ser divididos em dois subintervalos, o primeiro correspondendo ao tempo em que o fluxo de Cl_2 (0.39 l/min) é mantido constante (etapa 1), e o segundo, definido pelo arraste com nitrogênio (0.27 l/min) de todo o cloro disponível na atmosfera reacional (etapa 2). No que tange os experimentos (tempos reacionais de 13 ou 20min), o intervalo de tempo referente à etapa 1 foi respectivamente igual a 10 e 17min, fixando-se o intervalo de tempo associado à etapa 2 em 3min.

Após a etapa reacional, promoveu-se a remoção dos cloretos não voláteis gerados mediante a solubilização em água destilada a 348 ± 5 K durante 4hs, seguida de filtração a vácuo. O procedimento foi repetido duas vezes para cada amostra de maneira a se poder garantir que a massa do material filtrado alcançasse um valor constante. O sólido foi então caracterizado por difração de

raios-x (DRX) visando à análise das fases presentes e microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de raios x de energia dispersiva (EDS), para, respectivamente, o estudo da microestrutura das amostras e determinação de sua composição elementar. No caso dos experimentos de DRX empregou-se o difratômetro localizado no CBPF (difratômetro Panalitcal, modelo X'Pert Pro, que opera na geometria Bragg – Brentano, com tubo de Cu e detector multicanal linear (Celerator), de alta performance), já para os experimentos no MEV, empregou-se um equipamento de bancada, Hitashi, TM3000, voltagem de operação 15 kV, operando com elétrons retro-espalhados e detector para EDS com sensibilidade para elementos com peso atômico superior ao boro. Convém comentar que as frações mássicas elementares obtidas via EDS representam a média de vinte valores determinados para áreas selecionadas distintas em cada uma das amostras caracterizadas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados alcançados durante a realização do presente estudo serão apresentados nos tópicos (3.1) e (3.2). Inicialmente, serão abordados os resultados obtidos durante a caracterização das amostras não cloradas (tópico 3.1). Em seguida, os resultados alcançados durante o processo de cloração serão apresentados e devidamente discutidos no tópico (3.2).

3.1. Amostras não cloradas

A escória estanífera empregada no presente estudo foi caracterizada inicialmente mediante a realização de uma análise granulométrica (Figura 1). A partir desta análise, foi possível coletar três frações com tamanhos de partícula significativamente distintos, fração A (2.83 - 4.00mm), fração B (0.354 - 1.19mm) e fração C (< 0.21mm). Cada fração foi então cominuída via moagem até um tamanho de partícula inferior a 0.1mm para que pudessem ser utilizadas nos experimentos de cloração. Em seguida, de maneira a se conhecer a composição mineralógica da escória estudada neste trabalho, análises via DRX foram conduzidas nas três referidas frações (Figuras 2, 3 e 4).

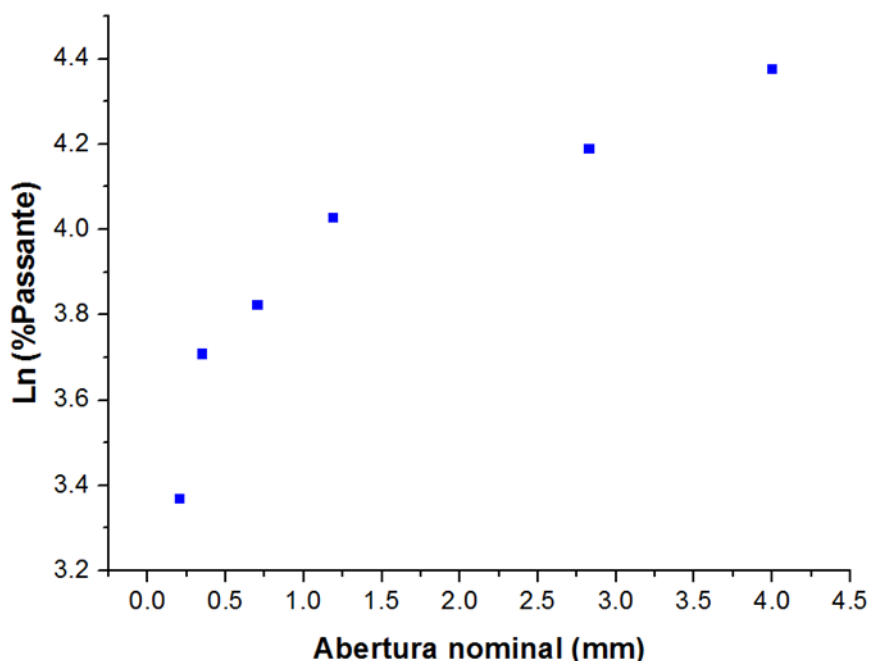


Figura 1. Análise granulométrica

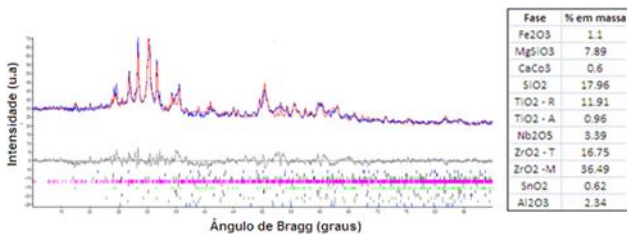


Figura 2. Espectro de DRX característico da fração A não clorada.

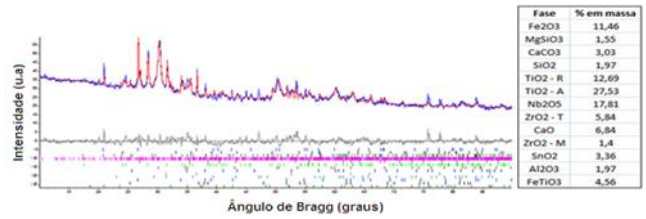


Figura 3. Espectro de DRX característico da fração B não clorada.

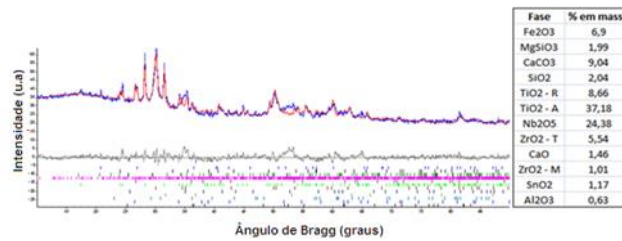


Figura 4. Espectro de DRX característico da fração C não clorada.

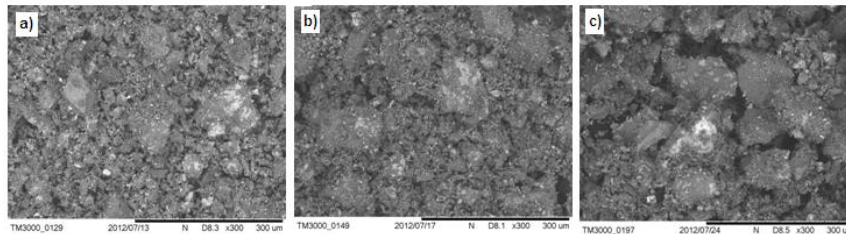


Figura 5. Imagens via MEV das frações A (a), B(b) e C(c) não cloradas.

Os difratogramas indicaram a presença dos mesmos minerais em todas as amostras analisadas. Tal comparação preliminar sugere que as frações A, B e C, devem se comportar de forma similar durante os experimentos de cloração. De fato, os resultados obtidos (tópico 3.2) comprovam esta hipótese. As micrografias obtidas via MEV das amostras não cloradas indicam a presença de agregados minerais (Figura 5a, 5b e 5c). De acordo com o procedimento apresentado no tópico (2), análises de EDS conduzidas nas frações A, B e C revelaram teores apreciáveis de elementos tecnologicamente interessantes (Zr, Nb e Ti) (Figura 6). Tais resultados concordam em nível qualitativo com os dados obtidos via DRX uma vez que os mesmos elementos são detectados através em ambas as técnicas. Micrografias obtidas via MEV para um maior aumento (Figura 7) revelaram partículas minerais contendo expressivos teores de Zr, Ti e Nb (Tabela I). Convém observar os expressivos teores encontrados para os elementos Zr, Ti, Nb e Ta no cristal observado na Figura (7b).

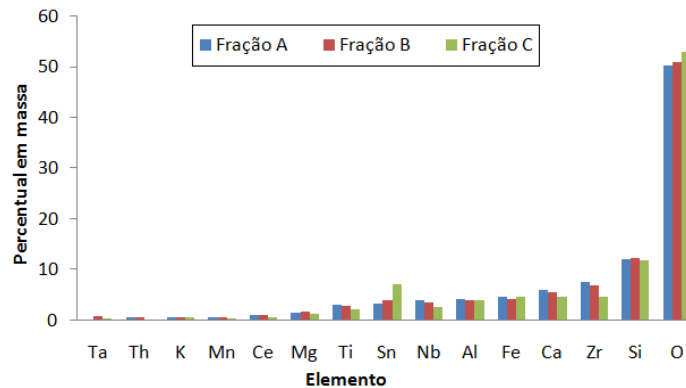


Figura 6. Percentuais elementares mássicos obtidos via EDS - amostras não cloradas.

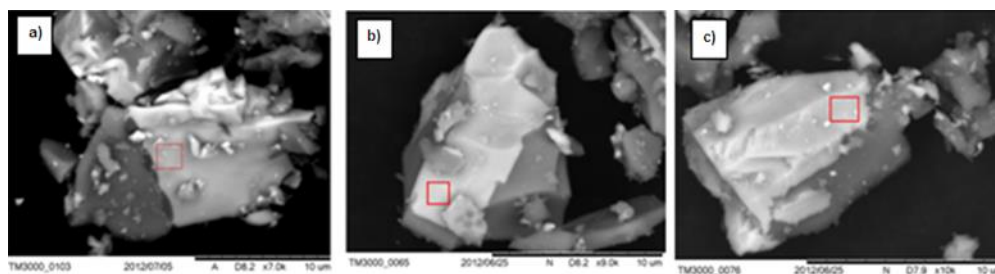


Figura 7. Imagens via MEV das frações A (a), B(b) e C(c) cloradas para EDS locais - áreas selecionadas para EDS.

Tabela I. Teores mássicos elementares associados às áreas selecionadas da Figura (7).

Elemento	%massa – Fig. (7a)	%massa – Fig. (7b)	%massa – Fig. (7c)
O	40,0	31,7	22,8
Ti	4,8	11,9	14,8
Nb	25,3	17,7	5,7
Ta	3,5	6,4	0
C	0	0	28,7
Ca	15,0	0	10,8
Fe	0	0	5,8
Zr	3,3	27,7	0
Th	0	0	6,3

3.2. Amostras cloradas

Após a cloração e solubilização dos cloretos não voláteis (tópico 2), as três frações de escória foram novamente caracterizadas via DRX e MEV. Os resultados da análise via DRX indicaram a presença das mesmas fases minerais, no entanto, com teores significativamente distintos dos originais, sugerindo uma mudança química no material. Os dados contidos nas Figuras (8, 9 e 10) claramente indicam um aumento nos teores dos óxidos de zircônio e titânio, e, em contrapartida, uma sensível redução nos teores dos óxidos de ferro, estanho e cálcio. Para os demais minerais, as frações mássicas permaneceram praticamente inalteradas. Os dados de fato sugerem que apenas os óxidos de Ca, Fe e Sn reagem com o Cl₂ gasoso admitido no reator. Com a saída destes componentes, os teores de óxidos tecnologicamente mais interessantes, como o ZrO₂ e TiO₂, aumentam. Semelhante variação composicional foi detectada durante as análises de EDS conduzidas via MEV (Figura 11).

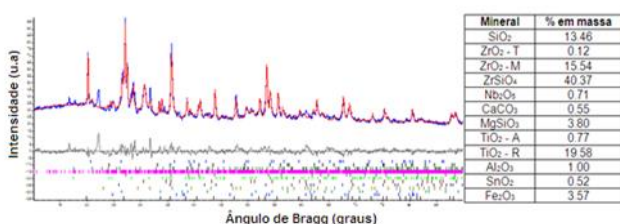


Figura 8. Difratoograma característico da fração A clorada a 1273 K e tempo reacional de 20min.

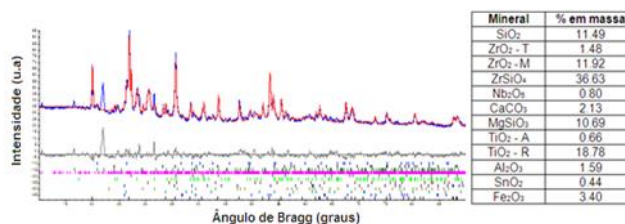


Figura 9. Difratoograma característico da fração B clorada a 1273 K e tempo reacional de 20min.

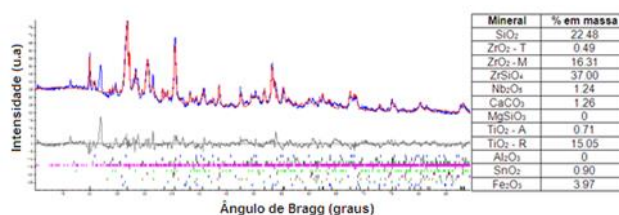


Figura 10. Difratoograma característico da fração B clorada a 1273 K e tempo reacional de 20min.

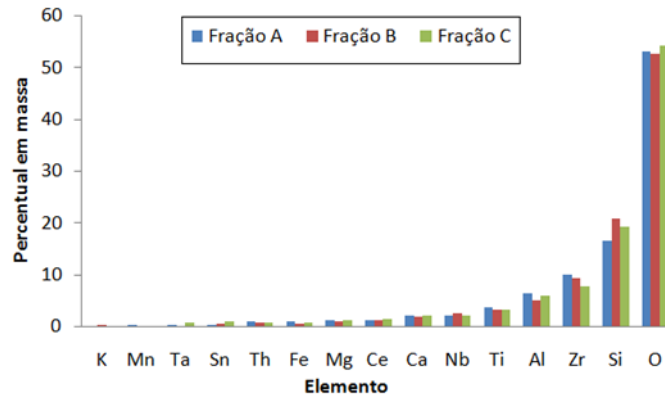


Figura 11. Percentuais mássicos elementares obtidos via EDS – amostras cloradas a 1273 K durante 20min.

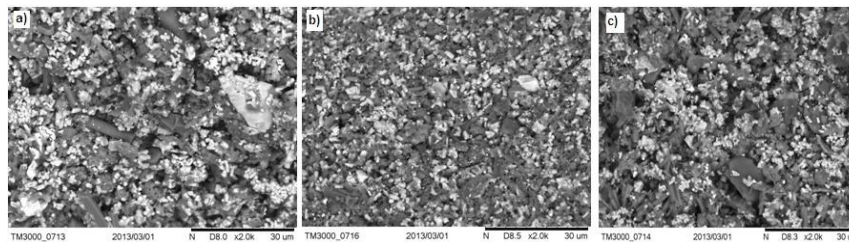


Figura 12. Imagens via MEV das frações A(a), B(b) e C(c) cloradas a 1273 K e tempo reacional de 20min.

Convém notar a expressiva quantidade de cristais com contraste mais claro (Figura 12), nos quais teores expressivos de Nb, Ti, Zr e Ce podem ser frequentemente encontrados, conforme sugerido pelas análises via EDS realizadas em áreas selecionadas indicam (Figura 13 e Tabela II).

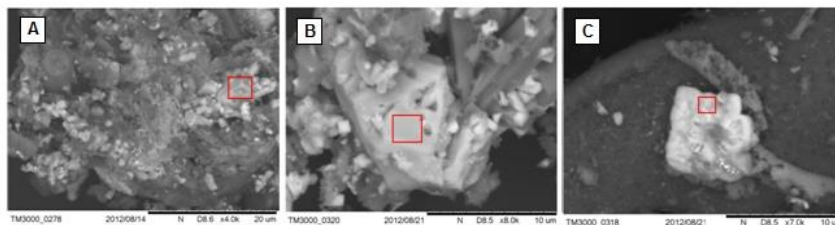


Figura 13. Imagens via MEV de amostras das frações A(a), B(b) e C(c) cloradas - áreas selecionadas para EDS.

Tabela II. Teores mássicos elementares associados às áreas selecionadas da Figura (13).

Elemento	%massa – Fig. (13a)	%massa – Fig. (13b)	%massa – Fig. (13c)
O	39,76	49	41,5
Ti	25,7	0	0
Nb	6,9	0	0
Ta	5,4	0	0
C	12,3	0	0
Al	0	4,6	0
Si	0	19,6	7,1
Zr	0	17,8	0
Ce	0	0	41,4

3.2.1. Conversões alcançadas durante a cloração

As conversões globais alcançadas após a cloração das frações A, B e C foram avaliadas antes e após a etapa de solubilização dos cloretos não voláteis de Ca e Fe (Tabela III), mediante o emprego da Eq. (1).

$$X(\%) = 100 \cdot \left(\frac{m_i - m_f}{m_i} \right) \quad (1)$$

Onde m_i e m_f representam, respectivamente, as massas inicial e final de escória. Em todos os casos, observa-se que as conversões alcançadas após a etapa de solubilização apresentam valores acentuadamente superiores aos calculados logo após o processo de cloração. Tal fato sugere que o procedimento descrito no tópico (2) foi eficiente para a remoção dos cloretos não voláteis produzidos. Pode-se observar ainda que as diferentes frações apresentaram valores de conversão significativamente próximos, considerando-se um erro experimental da ordem de 6%. Tal resultado, como fora comentado anteriormente, era esperado, uma vez que todas as frações cloradas apresentam composição mineralógica bastante similar (Figuras 2, 3 e 4). Além disso, a redução do tempo reacional de 20min para 13min não apresentou influência significativa sobre os valores de conversão calculados (Tabela III), sugerindo que as reações de cloração estimuladas apresentam cinética relativamente lenta.

Tabela III. Conversão de escória, para as três frações, antes e após a solubilização.

Fração / tempo reacional		Conversão inicial (%)	Conversão final (%)
5 - 7 mesh	20 min	8,8	27,4
		7,9	23,2
14 - 42 mesh	20 min	9,8	24,9
	13 min	10,9	23,5
65 mesh + fundo	20 min	15,9	25,0
		15,2	27,7
	13 min	17,9	26,7

Tal fato é notável, dada a expressiva temperatura reacional imposta (1273 ± 5 K) e a reduzida granulometria das amostras (inferior a 0.1mm), o que em última instância promove o contato entre o cloro e a mistura de óxido, estimulando finalmente a cinética das reações estabelecidas para as condições reacionais impostas. É importante mencionar que a carbocloração (ação do cloro na presença de um agente redutor) é responsável pela remoção, na forma de cloretos, de praticamente todos os constituintes da escória (a perda de peso após ensaios de uma hora é superior à 90%) o que indica, claramente, a necessidade de uma etapa posterior de separação das espécies (cloretos) volatilizadas na corrente gasosa (Brocchi, 2009).

4. CONCLUSÕES

A cloração da escória na presença de um agente redutor é responsável pela transformação da maioria dos seus constituintes em cloretos voláteis. No entanto, como os resultados do presente trabalho indicam, a cloração de escórias pode ser também realizada na ausência do referido agente. De fato, as amostras de escória estanífera cloradas a 1273 K e para tempos reacionais iguais a 13 e 20min, apresentaram significativa perda de massa. Além disso, através da análise elementar via EDS (Figura 11) e DRX das amostras (Figuras 8, 9 e 10), fica clara a ausência de fases contendo estanho, o que é um importante indicativo de que há formação do cloreto de tal elemento. Ainda como uma indicação da efetividade do método utilizado, pode-se citar o significativo aumento das

conversões após a solubilização em água destilada e a concomitante redução dos teores de ferro e cálcio nas amostras, o que sinaliza a formação e remoção seletiva de $\text{CaCl}_2(\text{s})$ e $\text{FeCl}_3(\text{l})$. As diferentes frações (A, B e C) demonstram um comportamento similar quando se observa tanto os resultados anteriores como os posteriores à solubilização. As conversões calculadas (Tabela III) apresentam valores próximos, o que, naturalmente, guarda uma relação com o fato das análises mineralógica (DRX) e elementar (EDS) indicarem que os materiais são quimicamente semelhantes (Figuras 2, 3, 4, e 6). Ao final do processo, todas as frações se mostraram enriquecidas em Ti e Zr, elementos estes de elevado valor agregado. As análises via EDS identificaram, também, teores apreciáveis de outros elementos tecnologicamente interessantes, como Nb, Ta e Ce. Por fim, pode-se dizer que o processo conduzido no presente trabalho pode ser pensado como uma alternativa viável na preparação de amostras de escória estanífera para processos hidrometalúrgicos voltados à extração de elementos tecnologicamente importantes, como, Ti, Zr e Nb. Naturalmente, ensaios complementares devem ser conduzidos visando um maior detalhamento das condições de separação.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPERJ e ao CNPQ pelo suporte financeiro concedido aos autores durante a realização do trabalho de pesquisa aqui descrito, e ao CBPF (Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas), pelas análises de DRX.

6. REFERÊNCIAS

FAHTI, H. Handbook of Pyrometallurgy, 2^o ed. Quebec: Metallurgie Extractive Quebec, 2002.

BROCCHI E. A., MOURA, F. J. Chlorination methods applied to recover refractory metals from tin slags. Minerals Engineering, v. 21, p. 150–156, 2008.

SATYANARAYANA, K., NAYEEM, M. A. Determination of Nb, Ta, Ti, and Sn in niobate tantalates and Nb/Ta-bearing tin slag samples by ICP-AES and FAAS. Atomic spectroscopy A, v. 14, n. 6, p. 180-186, 1993.

HUITING SHEN, FORSSBERG E. An overview of recovery of metals from slags. Waste Management, v. 23, p. 933–949, 2003.

LAURENT DE WINDT L., CHAURAND P., ROSE J. Kinetics of steel slag leaching: Batch tests and modeling. Waste Management, v. 31, p. 225 - 235, 2011.

PALACIOS J., SÁNCHEZ M. Wastes as resources: update on recovery of valuable metals from copper slags. Transactions of the Institute of Mining and Metallurgy C, v. 120, n. 4, p. 218 - 223, 2011.

GONG GUO LIU. Study on Utilization Technology of Vanadium Titanium Magnetite Based on the Rotary Hearth Furnace Direct Reduction Process. Applied Mechanics and Materials, v. 441, p. 217-219, 2012.

ADAMCZYK B., FELDMANN I., BESSAU M., BRENNEIS R., KÜHN M., MUDERSBACH D. Rückgewinnung von Chrom aus Edelstahlschlacken im elektrischen Lichtbogenofen. Chemie Ingenieur Technik, v. 81, n.4, p. 479 – 488, 2009.

GABALLAH I., ALLAIN E., DJONA M. Extraction of Tantalum and Niobium from Tin Slags by Chlorination and Carbochlorination. *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 28, p. 359 – 369, 1997.

KANARI N., ALLAIN E., JOUSSEMET R., MOCHÓN J., RUIZ-BUSTINZA I., GABALLAH I. An overview study of chlorination reactions applied to the primary extraction and recycling of metals and to the synthesis of new reagents. *Thermochimica Acta*, v. 495, p. 42 - 50, 2009.

KELLOG H. H. Thermodynamic Relationships in Chlorine Metallurgy. *Journal of Metals, Transactions of AIME*, v. 188, p. 862 – 872, 1950.

