



CARACTERIZAÇÃO E PROCESSAMENTO QUÍMICO DE ESCÓRIAS GERADAS NA PRODUÇÃO DE ESTANHO¹

Eduardo de Albuquerque Brocchi²
Francisco José Moura²
Felipe Sombra dos Santos³

Resumo

Cassiterita, o principal mineral proveniente do estanho, contém uma quantidade considerada de nióbio e tântalo, que são rejeitados na escória de produção do estanho. Por esse motivo, a escória de estanho deveria ser considerada como uma fonte importante de nióbio e tântalo, particularmente, quando as reservas naturais desses dois metais são bastante limitadas na natureza. Devido ao crescimento da demanda e ao alto valor agregado desses dois metais, tem sido necessário desenvolver um processo sustentável para recuperar os mesmos a partir da escória de produção. Em vista de algumas vantagens da cloração metalúrgica, os autores têm realizados alguns estudos na cloração da escória de estanho, utilizando cloro gasoso na presença de carbono, lixiviação com ácido clorídrico, cloração com vapor de tetracloreto de carbono e ação direta do cloro, em temperaturas e pressões parciais relativamente baixas, para recuperar valores destes metais, particularmente, nióbio e tântalo. Neste trabalho, baseado na termodinâmica e na cinética dos processos de cloração, a recuperação de Nb e Ta e alguns outros metais associados foram brevemente descritos e discutidos. Baseados nas descobertas dos estudos de cloração realizados, investigações futuras na recuperação do nióbio e tântalo da escória de produção de estanho, são apontadas como fonte de continuação deste trabalho.

Palavras-chave: Escória estanífera; Processamento de resíduo; Ustulação cloretante; Recuperação de nióbio e zircônio; Cloração.

CHARACTERIZATION AND CHEMICAL PROCESSING OF TIN SLAGS

Abstract

Cassiterite, the principal ore of tin, contains a considerable amount of niobium and tantalum, which are rejected in the tin smelter slag. Therefore, the tin slag should be considered as an important source of niobium and tantalum, particularly when the reserves of the principal ores of these two metals, are very limited in nature. Because of the increasing demand and very high value of these two metals, it has been necessary to develop a suitable process to recover niobium and tantalum from tin smelting slag. In view of certain advantages of chloride metallurgy, the authors have carried out some studies on chlorination of tin slag by gaseous chlorine in presence of carbon, chlorine direct action, hydrochloric acid leaching and chlorination by carbon tetrachloride vapor, at a comparatively low temperature and partial pressure, to recover the metal values, particularly niobium and tantalum. In this paper, based on thermodynamics and kinetics of these chlorination processes, the recovery of Nb and Ta and some associated metals, have been briefly described and discussed. Based on the findings of the chlorination studies made, some further investigation for recovering niobium and tantalum from tin slag, has been suggested.

Key words: Tin slag; Residue processing; Chlorine roasting; Niobium and zirconium recoveries; Chlorination.

¹ Contribuição técnica ao 65^o Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Engenheiro Metalúrgico, PhD, Professor do DEMa - PUC-Rio

³ Engenheiro Químico Doutorando do DEMa - PUC-Rio

1 INTRODUÇÃO

O uso de resíduos metalúrgicos como um tipo de matéria-prima alternativa tem sido motivo de alguns estudos.⁽¹⁻⁴⁾ Além da vantagem econômica, os processos de reciclagem ou de recuperação de metais de interesse também são oportunas iniciativas voltadas para a preservação ambiental.

A indústria metalúrgica tem sido um foco contínuo dos ambientalistas e autoridades em termos da emissão de gases e geração de efluentes líquidos ou resíduos sólidos. Assim, tem aperfeiçoado os processos de tratamento das perdas industriais como se esforçado no desenvolvimento de novos métodos de recuperação. Existem alguns exemplos citados na literatura e aplicados na indústria siderúrgica⁽⁵⁻⁷⁾ ou de não ferrosos.⁽⁸⁻¹¹⁾ Neste caso, é bastante conhecido o interesse na recuperação do ouro e dos metais refratários a partir da lama anódica de células eletroquímicas e de escórias da produção de estanho, respectivamente.

Este presente trabalho não tem a intenção de relatar todas essas iniciativas mas visa apresentar os principais resultados obtidos pelos autores no que diz respeito aos estudos de cloração aplicados a uma variedade de escória geradas durante a produção de estanho (escória estanífera). Neste contexto, este artigo descreverá as características composicionais destas escórias, uma abordagem termodinâmica pertinente ao assunto e os resultados experimentais gerados durante os ensaios, particularmente quanto aos níveis de conversão obtidos nas respectivas reações químicas implementadas.

2. ORIGEM E CARACTERIZAÇÃO DAS ESCÓRIAS

A cassiterita é o principal mineral portador de estanho e é caracterizada, geralmente, pela presença de elementos, como nióbio e tântalo, na sua estrutura cristalina. Durante as etapas de extração e refino do estanho tais elementos tendem a migrar para a fase escória do processo industrial. Dependendo, também, da composição da matéria prima, da própria cassiterita e das condições operacionais, a escória será gerada com diferentes composições. Algumas destas escórias já podem ser consideradas como uma eventual e importante fonte de metais do tipo Nb, Ta, Zr e Ti. A presença do zircônio pode também ocorrer em consequência, por exemplo, da existência de zirconita na matéria prima. A Tabela 1 apresenta uma seleção de escórias estaníferas com diferentes características, devido à origem e ao período de amostragem, e as suas respectivas análises químicas.

Tabela 1. Composição de escórias oriundas da produção de estanho

Identificação	Constituintes (%)								
	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	ZrO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃
A	3,3	4,1	<0,5	4,0	32,6	17,5	13,0	10,2	6,6
B	23,0	4,6	5,2	5,2	9,4	29,0	5,1	-	6,6
C	5,9	2,4	5,6	10,4	3,8	30,1	13,5	-	-
D	7,6	1,3	16,6	4,8	7,5	30,1	7,0	3,0	10,7
E	8,9	1,8	19,6	4,8	5,9	33,9	9,7	-	1,5
F	7,4	1,4	19,2	6,2	6,2	27,0	9,6	2,7	7,4
G	13,8	< 0,5	10,0	6,3	14,6	31,8	12,0	2,5	10,0

Observa-se uma certa similaridade entre as amostras identificadas por D, E e F. É interessante o fato de que os óxidos de nióbio e titânio estão sempre presentes e que as suas composições oscilam entre 23,0% e 10,4% (máximo) e 3,3% e 4,0%



(mínimo), respectivamente. Da mesma forma, a presença do óxido de zircônio só não ocorre em apenas uma das escórias. O óxido de tântalo está presente em quase todos os diferentes tipos de amostras e também proporciona um certo interesse na sua recuperação.

Estudos de microscopia indicaram que o nióbio e o tântalo tendem a uma associação com cálcio, sódio e/ou titânio nas áreas segregadas, onde o teor de ferro nesses locais é abaixo da média, comparado ao da amostra por inteiro. Foram identificadas também fases vitrificadas e não-vitrificadas.

As amostras das escórias A, B, C, D e G foram submetidas aos estudos químicos experimentais, por diferentes diferentes métodos, tendo em vista se avaliar a possibilidade de recuperação dos metais refratários. Uma apreciação teórica, a metodologia implementada e os resultados obtidos são apresentados e discutidos.

3 AVALIAÇÃO BÁSICA DA TERMODINÂMICA

O processamento químico da escória pode ser identificado como uma tentativa de recuperação dos metais de interesse, seja através das suas remoções (por reações baseadas em ustulação e/ou lixiviação), ou pela elevação dos teores destes metais, via retirada dos demais elementos, também através de reações piro e/ou hidrometalúrgicas.

Um exemplo típico da primeira hipótese envolve a remoção de certos metais por redução preferencial de parte da escória, onde é gerado um material constituído, principalmente, por ferro, tântalo e nióbio. Nesse caso, uma mistura estabelecida de escória, ferro e um agente redutor, tal como o carbono, é forçada a reagir em alta temperatura. A liga obtida possibilita o uso do metal refratário recuperado.

A Figura 1 permite que se identifique a possibilidade de reações de redução preferencial do carbono para diferentes óxidos. É possível inferir que a reação de redução do Nb_2O_5 com carbono, gerando Nb e CO, apresenta uma constante de equilíbrio superior a unidade ($\Delta G^0 < 0$) para temperaturas acima de $1.300^\circ C$, enquanto que os óxidos de Ti e Zr necessitam de temperaturas ainda mais elevadas.

A recuperação de metais refratários também pode ser realizada através de outras vias que, normalmente, envolve as reações de ustulação ou de lixiviação. No caso último, é bem conhecido que o HF é um reagente com ótima eficiência de dissolução, enquanto que o HCl pode ser usado como um reagente seletivo, aumentando os níveis dos óxidos de tântalo e nióbio no sólido remanescente. Com respeito às operações de ustulação, a Figura 2, ilustra a variação da energia livre de Gibbs para a produção de $NbCl_5$, na forma gasosa, através das reações do Nb_2O_5 com Cl_2 , C/Cl_2 , CCl_4 , HCl e $CaCl_2$. Pode-se notar, claramente, que somente as reações de cloração com a presença de um agente redutor possuem favorabilidade termodinâmica. O mesmo fato acontece para as reações envolvendo Ta_2O_5 , ZrO_2 e TiO_2 .

As Figuras 3, 4, 5 e 6 representam os diagramas de predominância, $\log pO_2$ versus $\log pCl_2$, para os sistemas relacionados com os metais mais valiosos contidos na escória, à $900^\circ C$. Pode-se perceber que em condições operacionais com alta pressão parcial de cloro e baixa de oxigênio, os principais produtos formados tendem a ser os compostos $NbCl_5$, $TaCl_5$, $TiCl_4$ e $ZrCl_4$ os quais, nesta temperatura, são gases.

Em função da discussão exposta, os procedimentos experimentais selecionados foram a lixiviação com HCl e a ustulação cloretante utilizando Cl_2 , com e sem presença de carbono (neste caso, ação direta do cloro) e, também, com CCl_4 .



4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A lixiviação foi realizada em um balão volumétrico de 500 mL acoplado a um condensador. Esse sistema foi alocado em uma placa aquecedora mantida em cerca de 80°C. A razão líquido-sólido e os tempos de lixiviação foram de 3 horas e 6 horas, respectivamente, ambas identificadas, com base nos experimentos preliminares, capazes de fornecer uma máxima solubilização da escória, usada após moagem, que garantiu que as partículas se encontravam abaixo de 100 mesh.

Os ensaios de cloração, seja a ação direta do cloro ou a carbocloração (mistura de escória e carbono na forma de carvão vegetal ou grafite) foram conduzidos em equipamentos diferentes e independentes. Os resultados obtidos com a escória C estão descritos em um trabalho específico.⁽¹¹⁾ Nos demais experimentos de cloração um sistema convencional foi usado para controlar a temperatura, as taxas de vazões dos gases e a pressão parcial de cloro. Parte dos cloretos gerados eram coletados na parte inferior do forno. A amostra era alocada dentro do forno e uma vazão de gás inerte era admitida durante o aquecimento. Quando a temperatura desejada era atingida a vazão do gás inerte era substituída por uma de cloro. A reação de cloração se iniciava e depois dos tempos definidos, a amostra era removida, pesada (obtem-se a % perda de peso total), lavada, calcinada, pesada (obtem-se a % escória reagida) e analisada quimicamente (obtem-se o % de conversão dos óxidos). Desta forma, parâmetros associados ao balanço de massa e às conversões, como neste trabalho, assim como estudos cinéticos, puderam ser estabelecidos. Informações complementares podem ser obtidas em outro trabalho.⁽¹²⁾

Os ensaios com tetracloreto de carbono foram realizados em um sistema experimental exclusivo, o qual está descrito, junto com os procedimentos experimentais, em outras referências⁽¹²⁻¹³⁾.

As amostras utilizadas na maioria dos ensaios de carbocloração (exceção feita para a escória G) eram aglomerados (briquete ou pelota) de escória e carbono (em torno de 1-2 gr). A escória e os resíduos obtidos após a cloração foram analisados por absorção atômica, fluorescência de raios X, difração de raios X e microscopia (ótica e eletrônica), buscando identificar a composição e as fases presentes e, assim, obter uma visão geral do comportamento reacional dos sistemas em estudo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Lixiviação com HCl

Uma amostra da escória A foi submetida à lixiviação com HCl, conforme descrito anteriormente. Foi observada uma dissolução da escória de cerca 57%, acompanhada por uma solubilidade de 93,5% de ferro, em relação à disponibilidade deste elemento na amostra inicial. A Tabela 2 ilustra a composição do resíduo após lixiviação com HCl.

Tabela 2. Composição (%) da escória após lixiviação com HCl

Nb_2O_5	Ta_2O_5	TiO_2	Fe_2O_3	SiO_2	CaO
7,2	8,4	14,2	5,1	41,2	3,2

Em função desses resultados foi possível calcular que 95,5% e 93,9% dos óxidos de nióbio e tântalo, respectivamente, permaneceram insolúveis. Foi observado, também, um aumento significativo dos teores de TiO_2 e SiO_2 em contraponto ao decréscimo das percentagens dos óxidos de ferro e cálcio.



Apesar das recuperações dos óxidos de interesse serem relativamente elevadas, o material obtido ainda não pode ser identificado como atraente, a menos que seja considerado para uma posterior melhora da sua composição, através de tratamentos químicos complementares o que, em termos de custos, torna-se um grande empecilho.

5.2 Ustulação Carbocloreante

As escórias identificadas como A, B, C e G foram submetidas aos ensaios de ustulação carbocloreante em faixas de temperaturas oscilando entre 600°C e 950°C.

Foi observado que, uma vez mantida uma percentagem mínima de agente redutor (carbono) na mistura inicial, essa variável operacional não afeta, significativamente, os níveis de conversão dos óxidos presentes na escória. Uma discreta exceção desta evidência ocorre para os testes de cloração conduzidos em baixa temperatura. Temperatura e tempo de reação são as variáveis mais importantes para determinar os níveis de conversão dos óxidos. Por exemplo, em 30 minutos de cloração à 900°C a mistura da escória A com 14% em peso de agente redutor é responsável por conversões de 97,0%, 96,3% e 99,8% dos óxidos de nióbio, tântalo e ferro, respectivamente. Conversões desta ordem de grandeza também foram obtidas em ensaios realizados à 850°C, durante 60 minutos. Por outro lado, experimentos conduzidos à 600°C por um período de 60 minutos com as escórias B e C, produziram conversões em torno de 77% e 72% de Nb₂O₅.

Tendo em vista uma comparação do comportamento das escórias mencionadas (A, B, C e G) na carbocloração, as discussões a seguir serão realizadas com base nos resultados experimentais obtidos em ensaios conduzidos à 800°C e 750 °C.

A Tabela 3 apresenta os resultados da carbocloração da escória A em uma mistura contendo 14% de agente redutor (grafite), sob a forma de briquete, à 800°C.

Tabela 3. Ustulação carbocloreante da escória A

Tempo (min)	Perda de peso total (%)	Escória reagida (%)	Composição após processamento (%)			Conversão (%)		
			Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃
10	5,3	34,0	4,3	5,3	23,8	14,0	15,5	51,9
15	7,5	43,5	4,5	5,7	17,5	21,8	22,9	69,7
25	12,3	51,3	4,4	5,4	10,8	34,7	36,2	84,0
35	16,1	55,4	4,2	5,3	6,3	43,1	43,4	91,5
45	18,4	61,5	3,6	4,9	3,8	57,5	54,3	95,6
60	23,1	63,1	2,8	4,1	1,5	68,2	63,8	98,3
60	19,9	64,8	2,6	3,8	2,3	72,1	67,6	97,5

A Tabela 4 ilustra os resultados obtidos na ustulação carbocloreante da escória B, à 800°C, compactada na forma briquete com 20% de carvão vegetal.

Tabela 4. Ustulação carbocloreante da escória B

Tempo (min)	Perda de peso total (%)	Escória reagida (%)	Conversão (%)		
			Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	TiO ₂
10	9,0	17,1	17,0	8,1	13,5
25	28,5	43,5	58,0	33,9	43,2
40	47,4	65,8	79,8	64,5	74,3



A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de carbocloração da escória C, à 800°C, misturada com 15% de carvão vegetal na forma de pelotas.

Tabela 5. Ustulação carbocloretante da escória C

Tempo (min)	Perda de peso total (%)	Conversão (%)				
		Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	TiO ₂	ZrO ₂	Fe ₂ O ₃
45	39,8	88,8	83,5	85,1	82,0	90,6
45	38,1	83,5	75,4	78,9	76,8	85,4
45	36,1	78,2	70,1	74,6	70,3	83,9
45	38,6	87,8	77,2	82,6	69,3	91,9
90	45,4	89,2	80,9	85,3	83,8	92,2
90	46,6	91,2	85,3	88,3	85,4	93,8
90	45,4	90,1	85,0	87,5	83,6	93,5
90	41,7	87,4	80,3	83,9	79,3	91,6

A Tabela 6 mostra os resultados obtidos nos ensaios de ustulação carbocloretante da escória G misturada, sem aglomeração, com 16% de agente redutor (grafite) à 750°C, durante 60 minutos.

Tabela 6. Ustulação carbocloretante da escória G

Perda de peso total (%)	Escória reagida (%)	Composição após processamento (%)						
		Nb ₂ O ₅	TiO ₂	ZrO ₂	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO
29,5	52,5	1,4	<0,5	4,4	6,8	37,5	1,8	2,9
		Conversão (%)						
		91,6	93,5	63,2	60,8	1,0	87,4	1,1

Inicialmente, é interessante observar que a percentagem associada com a perda total de massa nos experimentos envolvendo as escórias B e C tenderam, nitidamente, a um valor mais alto, em comparação com os resultados obtidos com as outras amostras de escória. Tal fato é devido ao uso do carvão vegetal, que apresenta uma percentagem maior de voláteis em sua estrutura quando comparado com o grafite puro e, também, devido a uma maior participação dos óxidos cujos cloretos formados apresentam altos pontos de ebulição, tais como o de cálcio (CaCl₂) e magnésio (MgCl₂). Nota-se, também, que estas escórias apresentam os mais altos teores de Fe₂O₃. Assim sendo, a eventual ocorrência do cloreto ferroso (FeCl₂) na carga restante irá contribuir para tal fato, uma vez que a temperatura de ebulição deste cloreto também é superior a 800°C. É válido mencionar que ensaios preliminares não identificaram uma variação significativa, nos níveis percentuais de escória reagida, para ensaios em condições idênticas com diferentes agentes redutores.

A Tabela 7 mostra uma variedade de pontos de fusão e ebulição de diferentes cloretos, na qual as observações citadas acima podem ser verificadas.



Tabela 7. Temperatura de mudança de fase de alguns cloretos

<i>Cloreto</i>	<i>Ponto de fusão (°C)</i>	<i>Ponto de ebulição (°C)</i>
NbCl ₅	205	247
TaCl ₅	216	242
TiCl ₄	-25	136
ZrCl ₄	Sublimação em 331	
FeCl ₂	677	1012
FeCl ₃	315	319
CaCl ₂	772	2000
MgCl ₂	714	1412
SiCl ₄	-70	58
AlCl ₃	Sublimação em 178	

A percentagem de escória reagida foi obtida após a remoção dos cloretos não voláteis e a calcinação. Nesse caso, pode-se notar (Tabelas 3 e 4) que um percentual de perda de peso da escória de aproximadamente 65% é acompanhada por conversões de Nb₂O₅ entre 72% e 80%, para as escórias A e B, respectivamente.

A formação de cloretos não voláteis também é responsável por um ganho de peso da amostra nos momentos iniciais da cloração, indicando que estas reações tendem a ser mais rápidas em comparação com a formação de outros cloretos. Tal fato resulta num discreto aumento dos teores de Nb₂O₅ e Ta₂O₅, no resíduo da escória, durante esses instantes, embora tais óxidos estejam sendo, continuamente, transformados em cloretos voláteis, como também pode ser observado na Tabela 3.

Os resultados expressos na Tabela 5 indicam que conversões de Nb₂O₅ próximas a 90% podem ser obtidas para ensaios realizados a 800°C, em tempos de reação da ordem de 60 minutos. Naturalmente, este tempo pode ser sensivelmente diminuído ao se utilizar temperaturas de cloração mais elevadas. O mesmo pode ser dito para a escória G. Por exemplo, os resultados experimentais obtidos (Tabela 6) mostram uma conversão ligeiramente superior deste óxido (91,6%) para um ensaio realizado por 60 minutos à 750°C. É interessante apontar para o fato que o comportamento das escórias frente a carbocloração também pode estar associado com os teores de alguns dos seus constituintes, tais como o Fe₂O₃ e o Al₂O₃. Isso porque, cloretos formados, na forma de gás e em grandes quantidades, podem atuar como agente cloretante através de reações paralelas de cloração. Um estudo específico sobre o comportamento da escória G está em fase conclusiva e deve ser divulgado em breve.⁽¹⁴⁾

No geral, os resultados confirmam uma não seletividade reacional pois quase todos os constituintes das escórias foram, significativamente, convertidos em cloretos solúveis ou voláteis, com exceção dos óxidos de silício e magnésio. Portanto, o processamento químico da escória, por este método, exigiria uma etapa posterior de coleta seletiva dos cloretos voláteis de interesse através, por exemplo, de condensações fracionadas.

Sob o ponto de vista cinético, os resultados experimentais permitiram que se constatasse que as transformações dos óxidos em cloretos ocorrem em diferentes taxas. Por exemplo, para a escória A, enquanto o óxido de cálcio reage rapidamente, a reação da sílica ocorre lentamente. No caso do TiO₂ parece que a sua cloração só começa, efetivamente, a ocorrer após um certo período de tempo (quando, por exemplo, grande parte do ferro já foi removida). Sob as mesmas condições de ensaio as clorações dos óxidos ocorrem na seguinte sequência: Ca, Fe, Nb=Ta, Ti, Si. A Figura 7 ilustra esse fato para um ensaio realizado com a



escória A à 850 °C com 14% de grafite. No caso da escória B (Fig. 8), enquanto o cálcio e o estranho foram rapidamente removidos, a etapa de transformação do óxido de zircônio apresentou-se como a mais lenta, assim como nióbio, tântalo e titânio apresentaram um comportamento semelhante, exemplificado por uma remoção em torno de 75%, para um ensaio realizado à 700°C durante 20 minutos com uma amostra com 30% de carvão vegetal contendo 58,4% de carbono fixo.

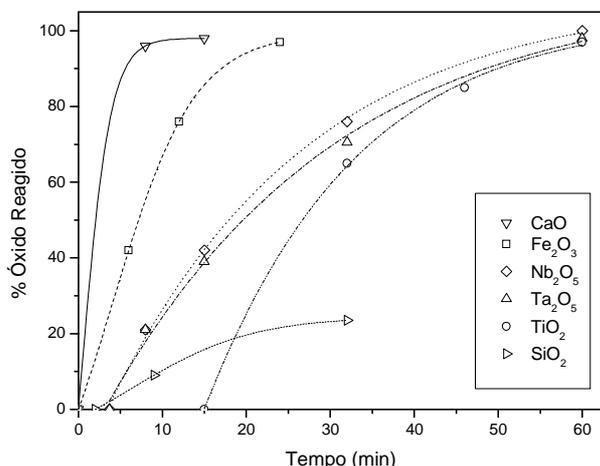


Figura 7 – Curva cinética de alguns óxidos da escória A (14% de grafite, 850°C)

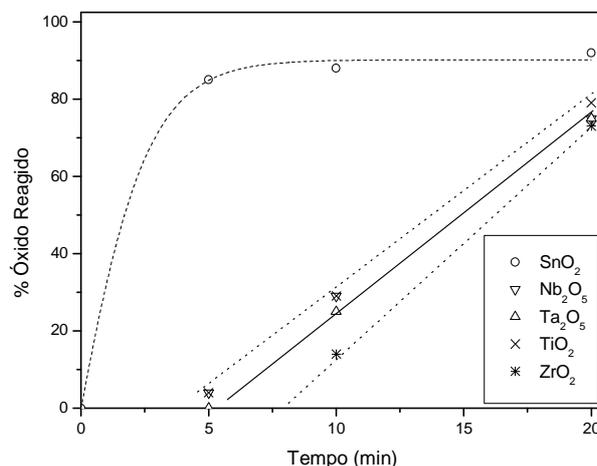


Figura 8 – Curva cinética de alguns óxidos da escória B (30% charcoal, 700°C)

5.3 Experimentos com Tetracloreto de Carbono

Os experimentos realizados utilizando tetracloreto de carbono foram conduzidos com a escória D, em uma faixa de temperatura entre 510°C e 650°C, usando uma pressão parcial de CCl₄, oscilando entre 0,2 atm e 0,6 atm.

Uma abordagem cinética foi desenvolvida incluindo uma proposta de mecanismo para os tempos iniciais e finais da etapa de cloração. Além do efeito da temperatura e do tempo de reação nos níveis de conversões foi observada uma influencia significativa do tamanho de partícula da escória e também da pressão parcial de tetracloreto de carbono. Por exemplo, uma diminuição da granulometria de -100, +140 mesh para -200, +270 mesh em um teste de cloração conduzido, durante 25 minutos, à 570°C e uma pressão parcial de CCl₄ de 0,6 atm, foi responsável por um aumento na percentagem de escória reagida de 8,7% para 27,8%.

A Tabela 8 ilustra um experimento típico e os resultados em termos de percentagem da escória reagida, assim como as conversões dos principais óxidos abordados neste trabalho.

Tabela 8. Condições experimentais e os resultados da cloração da escória D utilizando tetracloreto de carbono como reagente (Temperatura: 600°C, Tempo de reação: 36 minutos)

Condições experimentais	Escória reagida (%)	Conversão (%)				
		Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	ZrO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
Granulometria: -200 +270mesh Pressão parcial de CCl ₄ : 0,6 atm	35,0	82,1	84,7	77,6	79,8	61,2

Pode-se observar que para 35,0% da escória reagida, os níveis de conversão dos óxidos dos metais refratários são próximos ou maiores do que 80,0%. É interessante, também, chamar a atenção para o fato de que, dentro das condições



experimentais adotadas, o percentual máximo obtido de escória reagida foi de 38% (-200+270 mesh, pressão parcial de CCl_4 de 0,6 atm, durante 40 minutos à 650°C), o qual foi responsável por conversões destes óxidos, ligeiramente superior às indicadas na Tabela 8. Tal fato é um indício de que, nessas condições experimentais, a escória clorada com tetracloreto de carbono tende a uma conversão global limitada, que nunca se completará, possivelmente, devido a existência e/ou formação de fases complexas contendo sílica e/ou alumina. Este comentário é baseado nos teores, relativamente elevados de SiO_2 e Al_2O_3 na escória e cujas reações de cloração são, termodinamicamente e cineticamente, menos favoráveis. Portanto, sob o ponto de vista prático, pode-se considerar que cerca de 60% da escória é inerte à cloração com tetracloreto de carbono, principalmente em consequência da presença de Si, Al, Ca e Mg na escória. Por outro lado, os cloretos de nióbio, tântalo, zircônio e titânio podem ser coletados na forma de um material mais enriquecido com esses metais refratários.

Em função de fatores que estão fora da abrangência deste trabalho, a cloração com tetracloreto de carbono só deve ser considerada após algumas considerações complementares.

5.4 Ação Direta do Cloro

Os experimentos de cloração conduzidos através da ação direta do cloro foram realizados com a escória G em uma faixa de temperatura oscilando entre 700°C e 950°C e utilizando um fluxo de Cl_2 gasoso em torno de 0,3 L/min. Pode-se dizer que, neste caso, o objetivo principal da cloração está associado com a obtenção de um material de maior valor agregado, através da remoção dos constituintes sem interesse, uma vez que a ação direta do cloro sobre os óxidos dos metais refratários não apresenta tendência termodinâmica.

Inicialmente foi realizado um breve estudo cinético com o propósito de se observar o comportamento da escória reagida quando submetida à diferentes temperaturas, como ilustrado na Figura 9.

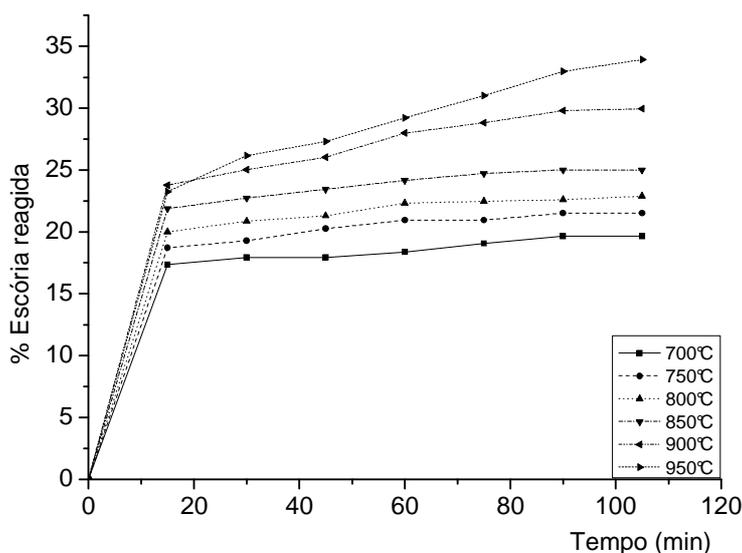


Figura 9 – Curva cinética da porcentagem de escória reagida em função do tempo para diferentes temperaturas.



Observa-se que, para toda faixa de temperatura estudada, a conversão evolui rapidamente nos primeiros 20 minutos de reação, chegando a 17,5% e 24% para as temperaturas de 700°C e 950 °C, respectivamente. A partir deste ponto a conversão aumenta discretamente para os ensaios na faixa de temperatura entre 700°C e 850°C. Para os ensaios à 900°C e 950 °C a reação ainda atinge 30% e 35% de conversão em 2 horas. Tal fato deve estar relacionado com a velocidade de formação dos cloretos de Fe, Ca e Mg, os quais não exigem a presença de um agente redutor para que os mesmos sejam formados a partir dos seus respectivos óxidos.

No que diz respeito ao comportamento dos óxidos contidos na escória, a Tabela 9 ilustra os resultados obtidos em um experimento típico realizado na temperatura de 850°C durante 60 minutos.

Tabela 9. Resultados experimentais em termos de percentagem da cloração da escória G

Perda de peso total (%)	Escória reagida (%)	Composição após processamento (%)							
		Nb ₂ O ₅	ZrO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃
7,1	24,2	14,8	10,7	6,0	4,6	34,1	5,5	2,6	21,3
		Conversão (%)							
		0,1	0,4	12,4	70,7	0,7	57,2	3,7	1,4

Observa-se que as conversões obtidas para os óxidos de nióbio, zircônio, silício e alumínio foram desprezíveis, confirmando que, nestas condições experimentais, existe uma viabilidade de separação seletiva dos constituintes da escória. O comportamento semelhante dos óxidos de Zr e Si indica a possível presença da fase zirconita (silicato de zircônio), a qual não é atacada pela ação direta do cloro, o mesmo acontecendo com os óxidos de Nb e Al. Por outro lado, constata-se que os óxidos com as maiores conversões foram os de ferro (70,7%) e cálcio (57,2%), respectivamente.

Neste sentido, é válido mencionar que baixa percentagem da perda de peso total (7,1%) está associada com a formação do cloreto de cálcio, não volátil à 850°C e que o faz permanecer junto ao restante da carga sólida reacional (escória não reagida) até a sua solubilização para que seja identificada a percentagem de escória reagida (24,2%). Conforme já mencionado, um estudo específico sobre a cloração da escória G está em elaboração.⁽¹⁴⁾

6 CONCLUSÕES

As escórias de estanho, geradas em diferentes unidades industriais e em diferentes momentos, são caracterizadas pela presença de óxidos de metais refratários, cujas composições podem variar significativamente, em particular, nos casos do Nb₂O₅ e ZrO₂.

As caracterizações microscópicas das escórias indicaram a presença de uma fase vitrificada de um silicato complexo e a disseminação de um composto contendo cálcio, sódio, nióbio e tântalo. Estas fases, sob determinadas condições experimentais, mostraram-se inertes perante a aplicação de agentes de cloração, tais como, HCl(aq), CCl₄ (g) e Cl₂ (ação direta do cloro).

A lixiviação com HCl mostrou uma certa seletividade, porém não foi obtido um material com características diferenciadas, em comparação com a faixa de composição existente das escórias originais.



A ustulação cloretante, na presença de um agente redutor, torna possível a conversão de todos os óxidos metálicos de interesse. Os resultados experimentais indicaram que, para qualquer escória de estanho disponível, uma reação de carbocloração conduzida a 900°C, durante 40 minutos, pode transformar a maioria dos óxidos de metais refratários em seus respectivos cloretos. Todavia, a não seletividade exige uma etapa posterior de separação dos produtos de interesse.

A ustulação da escória estanífera com tetracloreto de carbono também pode transformar uma quantidade significativa dos seus óxidos de metais refratários em cloretos voláteis.

A ação direta do cloro mostrou-se como uma alternativa interessante no que diz respeito a uma ustulação cloretante seletiva da escória estanífera. Isto porque, alguns óxidos, tais como o de nióbio e zircônio, apresentaram conversões próximas de zero e, assim sendo, acenam para a possibilidade de obtenção de um material contendo, prioritariamente, os metais refratários. Ensaios complementares devem ser realizados para que condições ideais sejam, de fato, identificadas.

Finalmente, é importante ressaltar que, embora pareça razoável a utilização do método de cloração para a recuperação de metais refratários contidos nas escórias estaníferas, seja através de uma mistura gasosa de cloretos (carbocloração) ou a partir da geração de um material de alto valor agregado (ação direta do cloro), é de fundamental importância, que um estudo futuro defina o processamento químico posterior desta mistura ou composto. Para tal, deve ser levada em consideração a natureza do produto final desejado e os seus possíveis usos.

REFERÊNCIAS

- 1 C. Frias, J. Palma, M. A. Garcia and G. Díaz, "Recovery of precious metals from metallurgical residues by applying the PLINT process", In "Chloride metallurgy 2002", V. I, Met. Soc., pp. 29-40, 2002.
- 2 E. M. Ho, J. Kyle, S. Lallenc and D. M. Muir, "Recovery of vanadium from spent catalysts and alumina residues", In "Hydrometallurgy'94", Chapman & Hall, pp. 1105-1121, 1994.
- 3 R. Li, R. Haris, G. Kaiser and J. Roumeliotis, "Low chlorine process to recover bismuth from lead de-bismuthizing dross", In "New technology Implementation in metallurgical processes", Met. Soc., pp. 65-80, 2002.
- 4 M. L. P. Ready and J. Saji, "Recovery of high purity iron (III), titanium (IV) and vanadium (V) from waste chloride liquors from the titanium minerals processing industry by solvent extraction", In "Chloride metallurgy 2002", V. II, Met. Soc., pp. 513-526, 2002.
- 5 J. P. Downey, J. P. Hager, "Removal of halogens from EAF dust by pyrohydrolysis", In "Residues and effluents", TMS, pp. 187-212, 1992.
- 6 R. O. McElroy and M. McClaren, "Processing of electric arc furnace via chloride hydrometallurgy", In "Hydrometallurgy'94", Chapman & Hall, pp. 993-1010, 1994.
- 7 P. R. O. Paiva, A. J. B. Dutra, L. M. M. Tavares, "Recuperação de zinco de poeiras de fornos elétricos a arco por lixiviação alcalina", em "Anais do XIX ENTMMME", V. 2, Recife, pp. 83-90, 2002.
- 8 D. Yongnian, "Treating zinc crust by vacuum distillation", In "Residues and effluents", TMS, pp. 405-412, 1992.
- 9 P. Cosmen and M. L. Ruiz, "Use of fluidized bed ion-exchange system for heavy metals removal from waste steams", In "Hydrometallurgy'94", Chapman & Hall, pp. 741-754, 1994.
- 10 P. Datta, B. K. Satapathy, D. N. Dey and P. K. Jena, "Studies on the recovery of nickel and cobalt from copper depleted converter slag", Trans. of the Indian Inst. Metallurgy, V. 5, no. 2-3, pp. 163-167, 1997.



- 11 O. G. C. Cunha, F. A. S. Ferreira e J. Pereira, "Cloração das escórias de estanho", Relatório da DM/IPD, 40 pags, 1980.
- 12 E. A. Brocchi, P. K. Jena, F. J. Moura O. Barbosa-Filho and R. J. Carvalho, "Chloride processes applied for different raw materials", In "Chloride metallurgy 2002", V. I, Met. Soc., pp. 229-251, 2002.
- 13 P. K. Jena, E. A. Brocchi and M. P. A. Carvalho, "Kinetics of chlorination of tin slag by carbon-tetrachloride", Trans.of the Indian. Inst. Metallurgy, V. 53, no. 1-2, pp. 41-48, 2000.
- 14 E. A. Brocchi, F. J. Moura, F. S. Santos, "Aspectos da cloração de uma escória estanífera visando a recuperação de metais refratários", a ser publicado.