

CLORAÇÃO SELETIVA DE CROMITA (1)

Tárzio Pimentel Campos (2)

Paulo Cesar Pereira da Rocha (3)

RESUMO

O presente trabalho apresenta resultados de algumas experiências, que ainda estão em curso, do tratamento pirometalúrgico de uma cromita com cloro em presença de monóxido de carbono e visando aumentar a relação cromo:ferro. O potencial de redução do CO foi variado pela injeção de CO₂ no forno e as experiências foram feitas a 800, 900 e 1000°C. Complementa o trabalho os resultados de uma caracterização mineralógica e um levantamento termodinâmico das reações envolvidas no processo.

-
- (1) Contribuição Técnica a ser apresentada no V Encontro Nacional de Tratamento de Minérios, Salvador, Bahia, Novembro de 1978.
 - (2) Engenheiro Químico, Pesquisador da Divisão de Materiais do Instituto de Pesquisas e Desenvolvimento do Centro Técnico Aeroespacial.
 - (3) Engenheiro Químico, MSc, Pesquisador da Divisão de Materiais do Instituto de Pesquisas e Desenvolvimento do Centro Técnico Aeroespacial.

INTRODUÇÃO

A presente contribuição técnica é fruto de um trabalho que ainda está sendo desenvolvido na Divisão de Materiais do IPD/CTA e, que tem por objetivo básico o desenvolvimento de técnicas para utilização de cloro em processos de concentração química mineral, mediante clorações seletivas inicialmente em leito fixo.

Trata-se, sem dúvida, de uma técnica não convencional e, em consequência ainda não desenvolvida no país contudo, perfeitamente justificável sob o ponto de vista técnico, em virtude das composições extremamente complexas e bastante peculiares em que os minérios nacionais soem ocorrer.

Assim os estudos se desenvolvem com o tratamento de um concentrado metalúrgico de uma cromita de relação Cr/Fe aproximadamente 1,6 e, que está sendo submetida a clorações seletivas em presença de CO, cujo potencial de redução é variado dentro de certos limites pela introdução de CO₂ no sistema.

Os resultados obtidos até o presente são interessantes e a nosso ver recomendam a continuação das experiências.

A busca de uma justificativa teórica para o processo proposto, levou-nos a proceder um levantamento termodinâmico de algumas reações supostamente envolvidas no processo isto após uma caracterização mineralógica, na qual procuramos identificar as principais espécies mineralógicas presentes na amostra da cromita estudada.

Os aspectos econômicos do processo ainda não foram estudados em virtude do estágio inicial do trabalho no momento.

CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA E ANÁLISE QUÍMICA

O trabalho foi desenvolvido a partir de um concentrado metalúrgico de uma cromita de Campo Formoso (BA), cedido pela FERBASA, e usado para a fabricação de Fe-Cr "charge".

O minério foi inicialmente submetido a uma caracterização mineralógica procedendo-se do seguinte modo: cerca de 50kg com 72% entre -24 + 100 mesh, foi quarteado em quarteador tipo "Jones" até, aproximadamente, 2kg os quais foram divididos em duas porções de 1kg. Numa das amostras de 1kg foi feita uma análise granulométrica cujas frações observadas no microscópio mostraram-se liberadas entre -100 + 200 mesh.

Da outra amostra de 1kg foi tomada uma porção e moída em almofariz até que todo o material passasse numa peneira de 100 mesh. Em seguida foram separados a úmido os mais finos do que 200 mesh.

A amostra de granulometria -100 + 200 mesh foi posta numa coluna de líquido pesado separando-se duas frações: uma leve de densidade menor do que 3,32 e outra pesada de densidade maior do que 3,32. Da fração pesada foram obtidas ainda duas outras frações: uma magnética e outra não magnética, usando-se um separador magnético operado com um campo de alta intensidade.

As três frações foram então analisadas por difração de Raios-X e os resultados são mostrados no Quadro I.

Uma outra porção da amostra de 1kg foi moída também em almofariz até que todo o material passasse numa peneira de 100 mesh e posteriormente deslamada a úmido numa peneira de 400 mesh. A amostra deslamada foi submetida a uma separação magnética num separador magnético tipo Tubo de Davis, operado com um campo magnético de alta intensidade. As frações magnética e não magnética, antes de serem analisadas quantitativamente foram postas em colunas de líquido pesado com a finalidade de se determinar as percentagens de leves e pesadas, densidades menores e maiores do que 3,32, respectivamente, em cada uma delas. No Quadro II, são mostrados os resultados obtidos.

Ainda na amostra original de 1kg, foram feitas análises químicas qualitativa, por fluorescência de Raios-X, e quantitativa cujos resultados são mostrados nos Quadros III e IV.

CONCENTRADO METALÚRGICO

QUADRO I - ANÁLISE MINERALÓGICA - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

FRAÇÃO	ESPÉCIES QUÍMICAS IDENTIFICADAS	
	FÓRMULA	NOME
- 100 + 200 DENSIDADE < 3,32 (LEVE)	$(Mg, Fe, Al)_6(Si, Cr)_4(OH)_8$	CHLORITA
	$Mg_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8$	CHLORITA (PENINITA)
	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$	TALCO
	$\alpha - SiO_2$	QUARTZO ALFA
- 100 + 200 DENSIDADE > 3,32 NÃO MAGNÉTICA (PESADA)	$Mg_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8$	CHLORITA (PENINITA)
	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$	TALCO
	$FeO(Al, Cr)_2O_3$	ALUMINIO CROMITA
	$\alpha - SiO_2$	QUARTZO ALFA
- 100 + 200 DENSIDADE > 3,32 MAGNÉTICA (PESADA)	$FeO - Cr_2O_3$	CROMITA
	$FeO(Al, Cr)_2O_3$	ALUMINIO CROMITA
	Fe_2O_3	HEMATITA
	Fe_3O_4	MAGNETITA
	$(Mg, Fe)(Cr, Al)_2O_4$	PICROCROMITA

Obs: As frações leves e pesadas foram separadas em coluna de líquido pesado.

ANÁLISE QUÍMICA DAS FRAÇÕES

Fração magnética 74,3% → { 96,9% d > 3,32
3,1% d < 3,32

Fração não magnética 3,0% → { 7,0% d > 3,32
93,0% d < 3,32

Lama 22,7%

QUADRO II

	FRAÇÃO MAGNÉTICA (%)	FRAÇÃO NÃO MAGNÉTICA (%)	LAMA (%)
Cr_2O_3	47,53	5,82	34,87
FeO	23,16	1,62	11,23
MnO	0,61	0,09	0,32
MgO	9,83	12,17	6,70
Al_2O_3	4,61	2,59	3,82
SiO_2	2,20	57,06	1,84
NiO	0,24	0,18	0,27
TiO_2	0,73	< 0,08	0,47

ANÁLISE QUÍMICA QUALITATIVA - FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

QUADRO III

	ELEMENTOS
<i>Principais</i>	<i>Fe, Cr, Al, Si</i>
<i>Secundários</i>	<i>K, Ti, Ni, Mn</i>
<i>Traços</i>	<i>Zn, Ca</i>

ANÁLISE QUÍMICA QUANTITATIVA

QUADRO IV

COMPOSTOS	%
<i>Cr₂O₃</i>	<i>45,79</i>
<i>FeO</i>	<i>24,70</i>
<i>Al₂O₃</i>	<i>11,74</i>
<i>SiO₂</i>	<i>6,80</i>
<i>MgO</i>	<i>6,80</i>
<i>TiO₂</i>	<i>2,97</i>
<i>MnO</i>	<i>0,30</i>
<i>NiO</i>	<i>0,14</i>
<i>CaO</i>	<i>0,09</i>
<i>Perdas ao fogo</i>	<i>3,78</i>

LEVANTAMENTO TERMODINÂMICO

Após a caracterização das diversas espécies mineralógicas contidas na amostra recebida e sua análise química quantitativa, procedeu-se a um levantamento termodinâmico (variação da energia livre em função da temperatura) das diversas reações envolvidas. Devido a falta de dados termodinâmicos para os minerais presentes na amostra estudada, as reações de cloração foram consideradas sempre a partir dos óxidos dos metais envolvidos. Além de cromo e ferro, foram consideradas as reações de cloração para os demais constituintes da amostra, tais como, os óxidos de manganês, níquel, alumínio, silício, magnésio, titânio e cálcio.

No gráfico I pode-se observar que as curvas referentes às reações de cloração dos óxidos de ferro situam-se abaixo daquelas referentes aos óxidos de cromo. Isto, sob o ponto de vista termodinâmico, indica uma tendência maior de cloração do ferro do que do cromo. Quanto aos demais constituintes, com exceção do óxido de titânio, apresentam tendência inversa daquela dos óxidos de ferro.

Sob um outro aspecto, deve-se levar em conta as temperaturas de ebulição dos possíveis cloretos formados durante o processo de cloração, que constam do quadro V.

De acordo com o referido quadro, pode-se notar que uma temperatura de cloração da ordem de 900°C, implicaria na não volatilização do cromo na forma de seus cloretos. O ferro, alumínio, silício e titânio seriam passíveis de eliminação por volatilização de seus cloretos, não ocorrendo, no entanto, a mesma coisa com magnésio, manganês, cálcio e níquel que juntamente com o cromo se concentrariam no resíduo.

TEMPERATURA (°K)

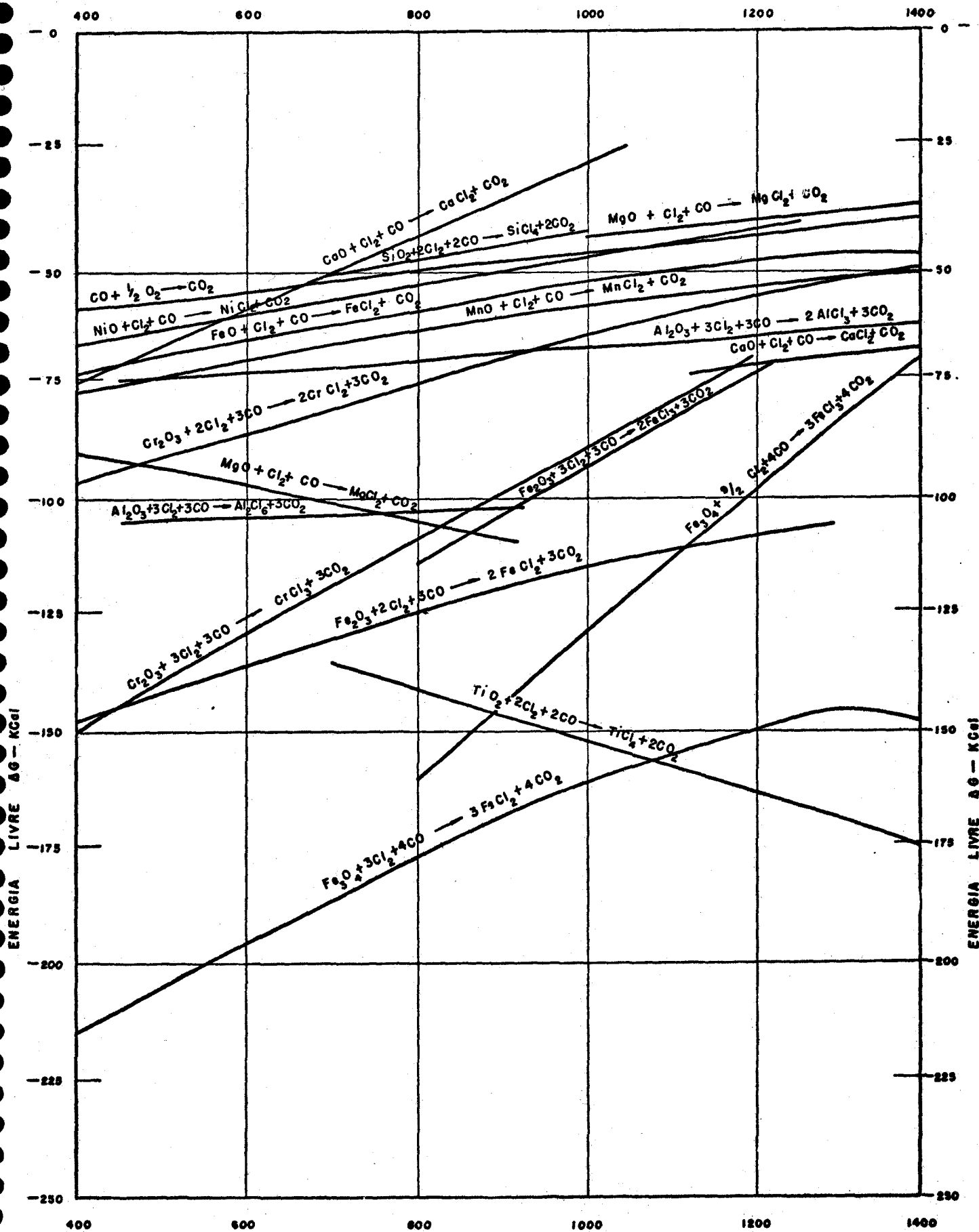


GRÁFICO I — TEMPERATURA (°K)

QUADRO V

COMPOSTO	TEMPERATURA (°C)	
	FUSÃO	EBULIÇÃO
$CrCl_2$	815	1300
$CrCl_3$	Sublima	945
$FeCl_2$	677	1012
$FeCl_3$	315	319
$AlCl_3$	Sublima	180
$SiCl_4$	-70	58
$MgCl_2$	714	1418
$MnCl_2$	650	1231
$CaCl_2$	772	> 2000
$NiCl_2$	Sublima	987
$TiCl_4$	-25	137

EXPERIÊNCIAS REALIZADAS

As experiências realizadas foram conduzidas num forno vertical tubular com 25mm de diâmetro. Em cada experiência foi usada uma carga de 20 gramas do minério pelotizado com bentonita numa faixa de granulometria entre -7 + 11 mesh. Após cada cloração o resíduo era pesado e analisado.

O tempo de cloração foi fixado em 15 minutos e dentre as temperaturas experimentadas e que melhores resultados apresentaram foram 800, 900 e 1000°C.

No sentido de uniformizar as experiências, durante o período de aquecimento e resfriamento do forno, foi injetado nitrogênio no sistema e a vazão de cloro foi constante e igual a 820 mg/minuto.

Basicamente a variável manipulada foi o potencial de redução do monóxido de carbono, mediante a introdução de CO₂ no forno. Com isso o que se pretendeu foi deslocar parcialmente o equilíbrio da reação:



Nos quadros VI, VII e VIII são mostrados os resultados obtidos:

QUADRO VI

Temp: 800°C

VAZÃO (mg/min)		PERDAS (%)			RELAÇÃO Cr/Fe NO RESÍDUO
CO ₂	CO	Cr ₂ O ₃	FeO	Peso	
90	180	7,66	58,02	23,80	3,22
70	180	9,67	58,33	25,25	3,23
50	200	11,74	65,43	27,25	3,74
30	220	20,02	69,34	31,90	3,82
10	240	21,01	70,16	33,50	3,88
	250	22,37	73,05	34,60	4,22

QUADRO VII

Temp.: 900°C

VAZÃO (mg/min)		PERDAS (%)			RELAÇÃO Cr/Fe NO RESÍDUO
CO ₂	CO	Cr ₂ O ₃	FeO	Peso	
90	160	13,22	56,29	24,50	3,36
60	190	18,05	62,69	29,00	3,71
30	220	22,53	69,98	32,90	4,37
-	250	26,67	71,30	35,80	4,33

QUADRO VIII

Temp.: 1000°C

VAZÃO (mg/min)		PERDAS (%)			RELAÇÃO Cr/Fe NO RESÍDUO
CO ₂	CO	Cr ₂ O ₃	FeO	Peso	
90	160	16,21	59,60	27,20	3,50
60	190	23,56	67,9	32,85	4,03
30	220	23,66	74,61	34,30	5,09
-	250	32,53	4,39	37,55	4,47

Nos quadros IX, X e XI são apresentados os resultados das análises químicas nos resíduos das clorações.

QUADRO IX

Temp.: 800°C

%	RELAÇÃO CO/CO ₂					
	160/90	180/70	200/50	220/30	240/10	250/0
Cr ₂ O ₃	49,04	49,04	49,04	47,53	48,03	48,03
FeO	13,77	13,36	11,57	10,93	10,93	10,03

QUADRO X

Temp.: 900°C

%	RELAÇÃO CO/CO ₂			
	160/90	190/60	220/30	250/0
Cr ₂ O ₃	50,02	50,20	50,20	49,70
FeO	13,10	11,91	10,10	10,10

QUADRO XI

Temp.: 1000°C

%	RELAÇÃO CO/CO ₂			
	160/90	190/60	220/30	250/0
Cr ₂ O ₃	50,05	49,55	50,56	47,02
FeO	12,60	10,81	8,75	9,26

VAZÃO DE CO₂ (mg/min)

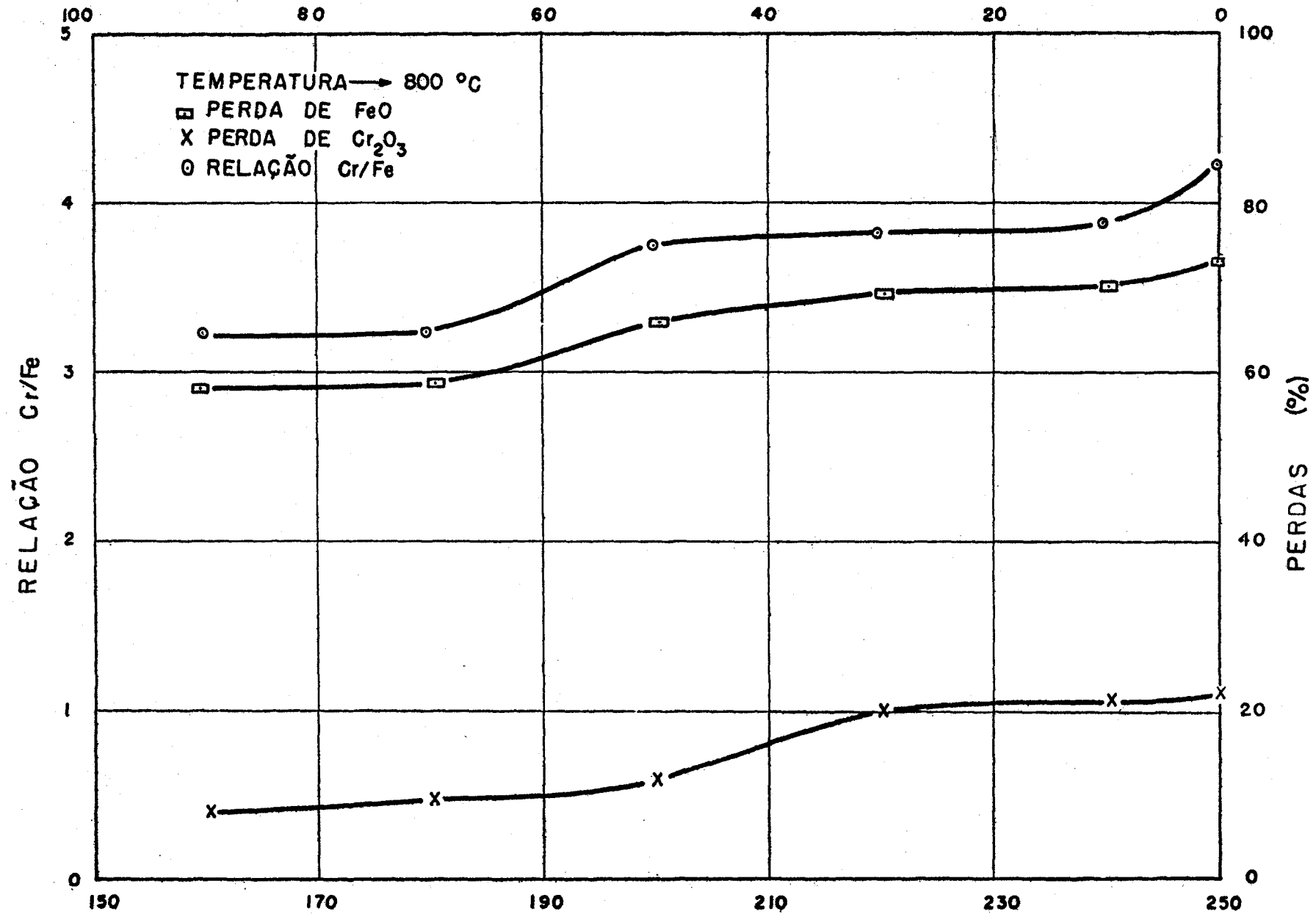


GRÁFICO II - VAZÃO DE CO (mg/min)

- 14 -

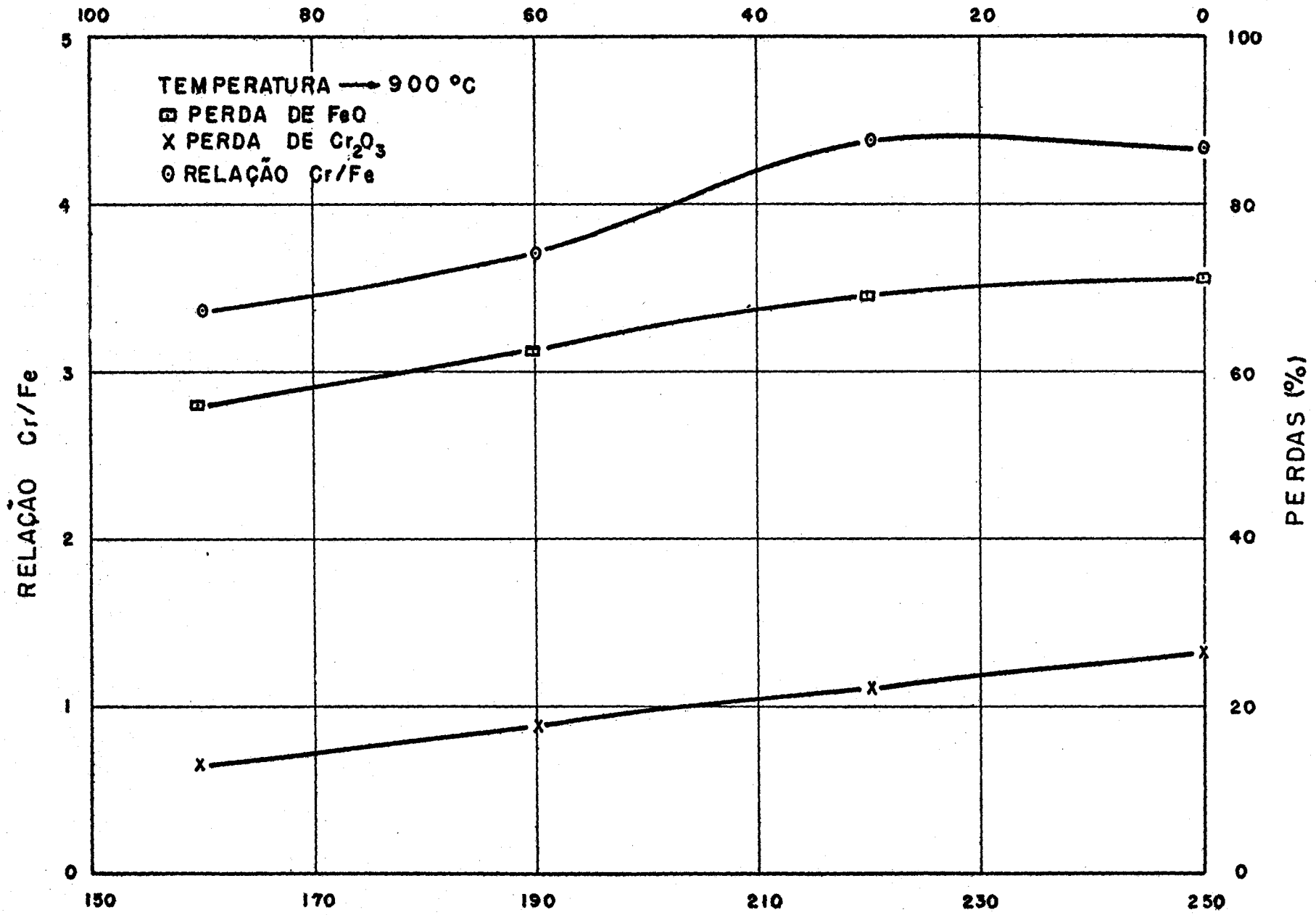


GRÁFICO III - VAZÃO DE CO (mg / min)

- 51 -

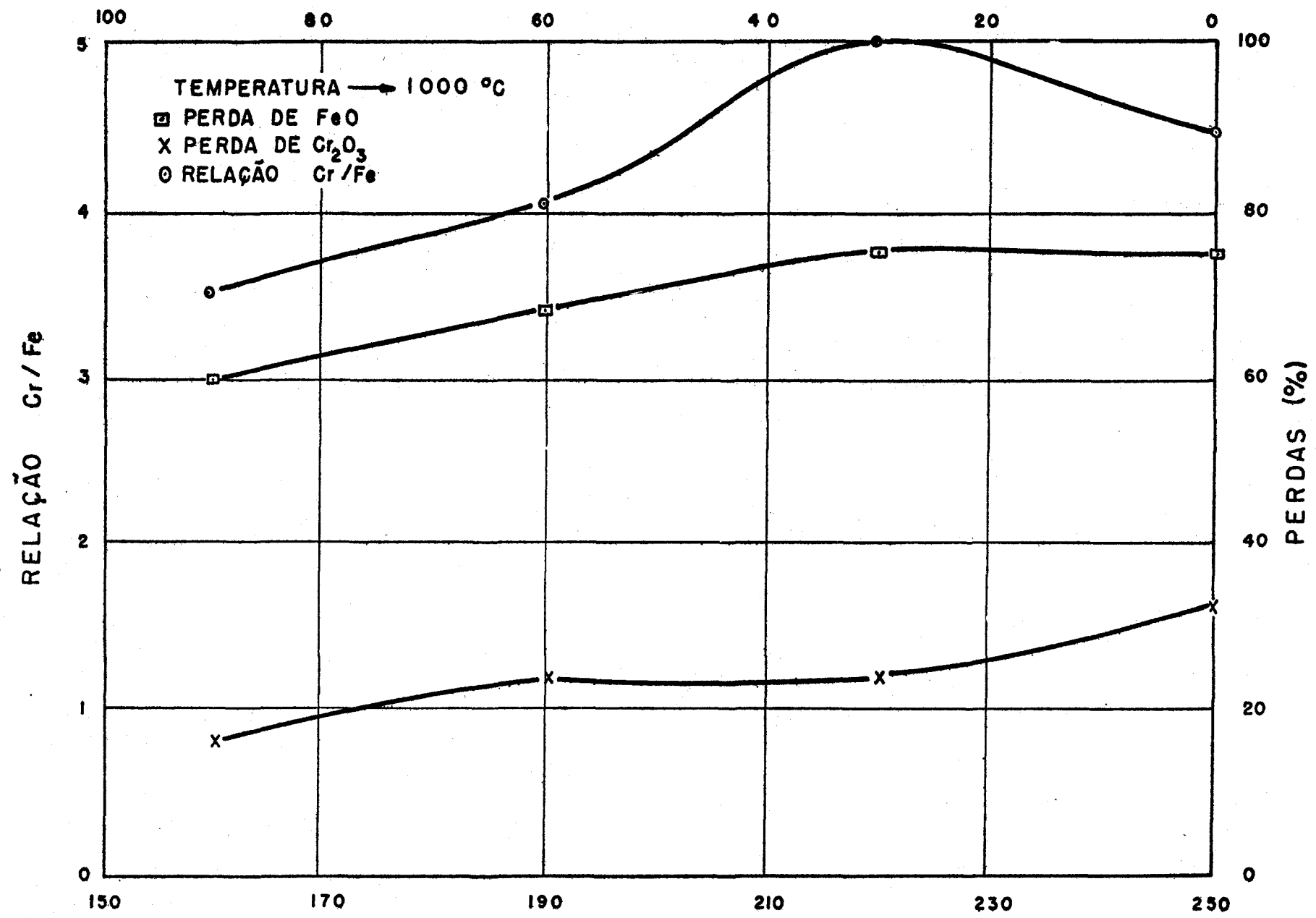


GRÁFICO IV - VAZÃO DE CO (mg/min)

CONSIDERAÇÕES

Analisando-se os gráficos II, III e IV, pode-se notar que a velocidade da reação de cloração do ferro é superior a do cromo o que possibilita o aumento da relação Cr/Fe no resíduo.

Para pequenas variações de vazões de CO, em torno de 220 mg/min, ocorre uma estabilidade na relação Cr/Fe em virtude da diferença entre as velocidades das reações de cloração do ferro e do cromo sem manter constante.

As perdas de cromo ocorridas nas experiências a 800 e 900 °C, muito provavelmente, foram devidas ao arraste de seu cloreto trivalente e não a sua volatilização propriamente dita, em consequência das temperaturas de operação terem sido muito próximas do seu ponto de ebulição.

As concentrações de Cr_2O_3 nos resíduos, de um modo geral, tiveram um aumento razoável em relação a do concentrado metalúrgico, muito embora ainda não tenham atingido valores que talvez pudessem ser considerados excelentes ou até mesmo bons.

As concentrações dos óxidos de alumínio, silício magnésio, cálcio e outros ainda não foram objetos de estudos.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos até o momento, a nosso ver são encorajadores para a continuação das pesquisas, quando outras variáveis do processo devem ser manipuladas.

Certamente não conseguiremos obter um concentrado de composição ideal, o que aliás não é nosso objetivo, mas acreditamos na possibilidade de chegarmos a um concentrado de alto cromo e baixo ferro, que possibilitará talvez um melhor uso dos minérios de baixo teor, através de um "blending".

BIBLIOGRAFIA

1. Metallurgical Thermochemistry - Volume 1 - O.Kubaschewski et al. - Fourth Edition - 1967 - Pergamon Press.
2. M.K. Hussein, H. Winterhager, R. Kammel, K.El-Barawi - "Chlorination behaviour of the main oxide components of chromite ores". Section C of the Transactions of the Institution of Mining & Metallurgy. Bulletin nº 814 September 1974.
3. J.R. Gonçalves. "Caracterização Mineralógica de uma Cromita de Campo Formoso (BA)". Trabalho Interno da Divisão de Materiais do CTA/IPD - 1977.
4. Henderson, A.W.-"Chlorination of ores and Concentrates" . Journal of Metals - February - 1964, pag 155-160.

AGRADECIMENTO

Os autores deixam expresso os agradecimentos ao
Engº José Ribamar Gonçalves pela colaboração prestada.