

# Cloração redutora do pentóxido de nióbio

Eduardo A. Brocchi \*

1. INTRODUÇÃO
2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES
4. CONCLUSÕES
5. BIBLIOGRAFIA

\* Professor/Pesquisador do Depto. de Metalurgia da PUC/RJ



## Resumo

Estudos foram efetuados com briquetes cilíndricos de  $Nb_2O_5$  e carbono onde os efeitos de variáveis tais como; vazão do cloro, dimensão dos briquetes, porosidade, % de agente redutor na mistura e temperatura foram analisados. Tais

estudos permitiram que os perfis de volatilização do  $Nb_2O_5$  através dos briquetes fossem levantados e que as transformações estruturais das amostras fossem caracterizadas. As conclusões do trabalho fornecem os tipos de mecanismo e controle a que ficaram sujeito os diferentes briquetes, dependendo dos níveis das variáveis estudadas.

## 1. Introdução

A fabricação de ligas mais sofisticadas contendo nióbio-que são utilizadas nas indústrias nuclear, aeroespacial, militar, etc. - exige como matéria-prima um produto intermediário mais nobre do que o ferro-nióbio, que é utilizado na indústria siderúrgica. Este fato é responsável por um crescente interesse na avaliação, estudo e aprimoramento dos possíveis processos de tratamento químico dos concentrados de nióbio. Entre tais processos a cloração aparece como uma rota viável para a produção do pentacloreto ou pentóxido de nióbio os quais podem ser aproveitados como matéria prima na produção deste metal ou, no caso do pentóxido, na produção de ligas contendo nióbio.

Além disso, a separação nióbio/tântalo - este presente em diversas matérias primas portadoras de nióbio - é também possível via cloração. Como exemplo pode ser citado a separação por extração por solvente efetuada em uma solução contendo os cloretos destes metais<sup>1-5</sup>.

Como uma rota promissora na metalurgia extrativa do nióbio a cloração vem sendo estudada por diversos pesquisadores<sup>6-11</sup>. Entretanto, a maioria destes trabalhos tem sido em termos de avaliar a aplicabilidade da cloração à diferentes matérias primas e/ou discutir os resultados nos seus aspectos práticos.

Mais recentemente algumas pesquisas<sup>14-15</sup> tem também abordado a cinética da cloração do pentóxido de nióbio - fator importante para o desenvolvimento de um modelo matemático que descreva o progresso da reação - tendo em vista uma maior compreensão do processo, principalmente se aplicado em concentrados ricos em  $Nb_2O_5$ . Dentro deste contexto o

presente trabalho foi elaborado visando estudar o efeito de algumas variáveis sobre a cinética da cloração assim como identificar as transformações estruturais ocorrentes no interior das amostras.

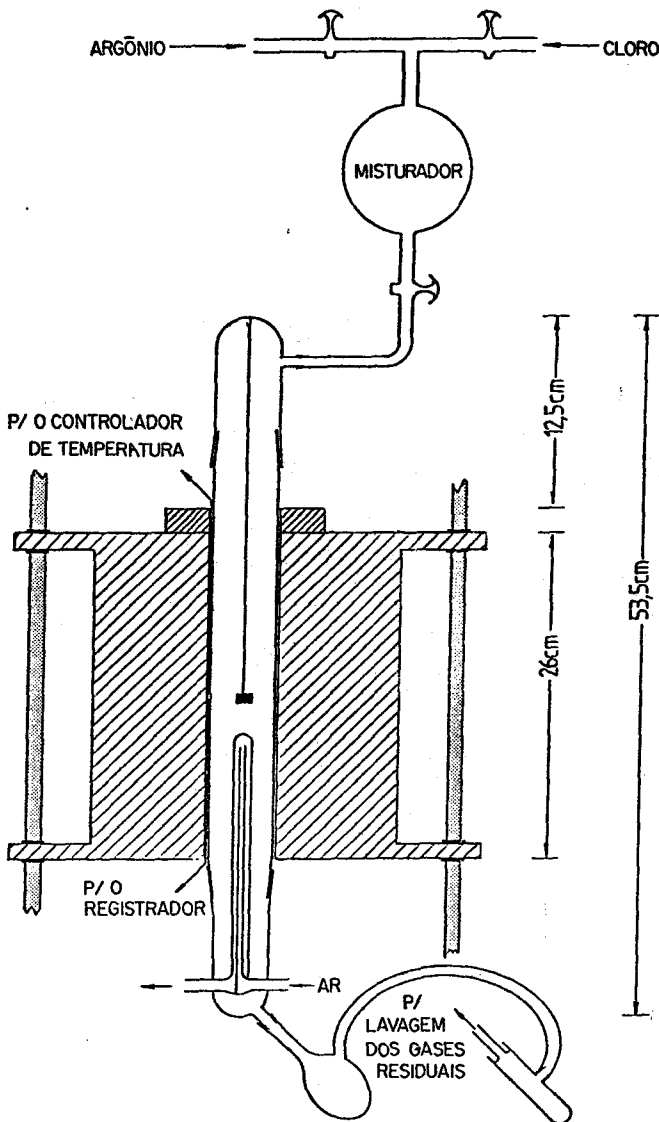
## 2. Procedimento experimental

A pouca eficiência da ação direta do cloro sobre o pentóxido de nióbio a temperaturas não muito elevadas ( $T < 1000^\circ C$ ) está relacionada com os baixos valores da constante de equilíbrio da reação nestas temperaturas. Entretanto, a presença de um agente redutor entre os reagentes-que seja responsável por um decréscimo da pressão parcial do oxigênio no sistema - poderá elevar consideravelmente a quantidade de  $Nb_2O_5$  gaseificado. Carbono sólido pode ser utilizado para esta função e neste caso forma com o pentóxido de nióbio a mistura a ser clorada.

Todos os ensaios de cloração foram efetuados no mesmo equipamento o qual está esquematizado na Figura 1. Alguns dos produtos voláteis da reação eram coletados no condensador situado na parte inferior do forno. A amostra inicial era constituída de um cilindro obtido a partir de uma mistura de pentóxido de nióbio e grafite puro (agente redutor). A quantidade adicionada de cada um destes resgntes variava em função da porosidade e dimensões do cilindro e da percentagem de grafite utilizada na mistura. A porosidade das amostras foi calculada a partir da massa específica do pentóxido de nióbio ( $4,47g/cm^3$ ) e do grafite ( $2,25g/cm^3$ ), e do volume do cilindro.

A maioria dos testes foram efetuados com cilindros de 10,0 mm de altura que tinham somente as suas áreas superiores ( $1,29 cm^2$ ) expostas ao cloro.

FIGURA 1 - Equipamento de cloração



O procedimento experimental consistiu-se em aquecer o forno até a temperatura desejada em uma atmosfera inerte (argônio) seguido pela substituição do fluxo de argônio pelo fluxo de cloro, ambos controlados por rotâmetros. Experimentos sob diversas condições foram interrompidos a diferentes tempos de reação e o resíduo (amostra parcialmente reagida) e o material coletado no condensador analisados qualitativamente e quantitativamente.

A percentagem de óxido de nióbio gaseificado era calculada após a ignição do grafite presente no resíduo. Seções do cilindro parcialmente reagido também foram analisados de maneira a se obter o perfil do percentual de  $Nb_2O_5$  gaseificado ao longo do interior da amostra. Tais curvas foram obtidas baseando-se na homogeneidade da amostra inicial a qual foi observada experimentalmente. Cabe mencionar que quando da realização destas análises as dimensões das amostras parcialmente reagidas eram as mesmas dos briquetes iniciais (não reagidos).

Tendo em vista estudar as transformações estruturais sofridas pelas amostras durante a cloração, os diferentes briquetes foram confeccionados de maneira a apresentarem o mesmo volume. Desta maneira as quantidades

de pentóxido de nióbio e carbono utilizadas na confecção dos cilindros eram calculadas dependendo da porosidade e  $\%C_1$  desejados. A Tabela I apresenta o peso total médio das amostras em função das suas características.

Tabela I - Peso total das amostras em função das suas características (gr.)

POROSIDADE					
28%			46%		
$\%C_1$			$\%C_1$		
9	20	40	60	9	40
3,77	3,46	3,00	2,64	2,70	2,20

### 3. Resultados e discussão

#### 3.1. Efeito da vazão do cloro

O efeito da vazão do cloro foi estudado na faixa entre 0,1 e 0,3 l/min. Inicialmente um grupo de experimentos, com amostras contendo 20% de carbono, foi efetuado para determinar o efeito desta variável sobre o percentual de  $Nb_2O_5$  reagido a 700 e 800°C após 30 minutos. Posteriormente, outros testes foram analisados em termos da taxa inicial da reação. Em ambos os casos não foi observado nenhuma influência significativa da vazão do cloro sobre os resultados obtidos. Em função deste fato o valor de 0,1 l/min. foi adotada nos demais ensaios.

#### 3.2. Curvas cinéticas e transformações estruturais das amostras durante a cloração

O efeito da percentagem de carbono na mistura, na faixa entre 9 e 60%, foi inicialmente estudado em amostras cilíndricas de 10,0 mm de altura e aproximadamente 28% de porosidade, a 700 e 800°C. As curvas cinéticas para tais reações estão ilustradas na Figura 2 onde pode ser observado que para 800°C e 40% $C_1$  a taxa inicial da reação (%  $Nb_2O_5$  reagido/minuto) atinge um valor máximo.

O efeito da percentagem inicial de carbono ( $\%C_1$ ) sobre a % $Nb_2O_5$  reagida em diversas camadas das amostras está apresentada na Figura 3.

É possível observar que para a mesma quantidade total de  $Nb_2O_5$  reagido (cerca de 50%) um aumento de temperatura ou na  $\%C_1$  é acompanhado por um aumento na percentagem de  $Nb_2O_5$  reagido nas camadas superiores da amostra. Quando amostras com diferentes percentagens de  $Nb_2O_5$  reagido foram analisadas pode-se verificar a existência de uma frente de reação movendo-se na direção das camadas inferiores do cilindro.

O mesmo tipo de estudo mas para amostras com porosidade em torno de 46% está ilustrado nas Figuras 4 e 5. Novamente pode-se observar (Fig.4) um aumento na velocidade de gaseificação do  $Nb_2O_5$  para maiores valores de temperatura e  $\%C_1$ . Com relação à Figura 5 é interessante notar que, embora ocorra

FIGURA 2 - Efeito da % Cl e/ou temperatura

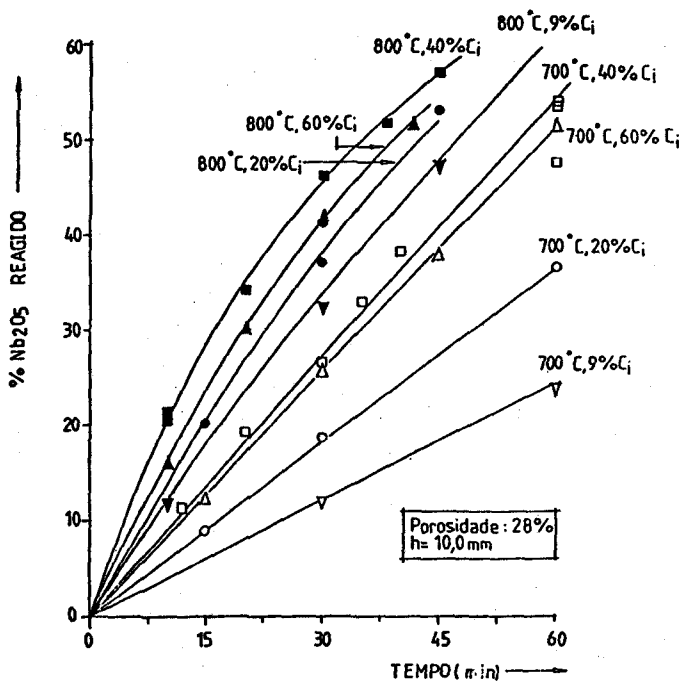
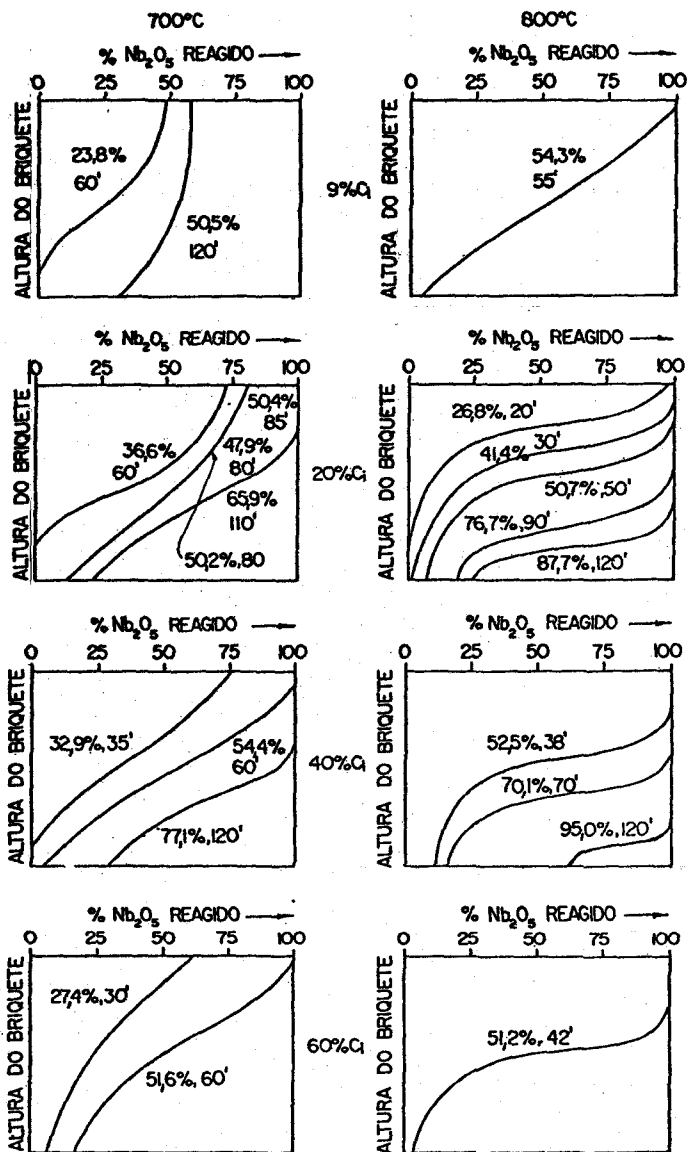


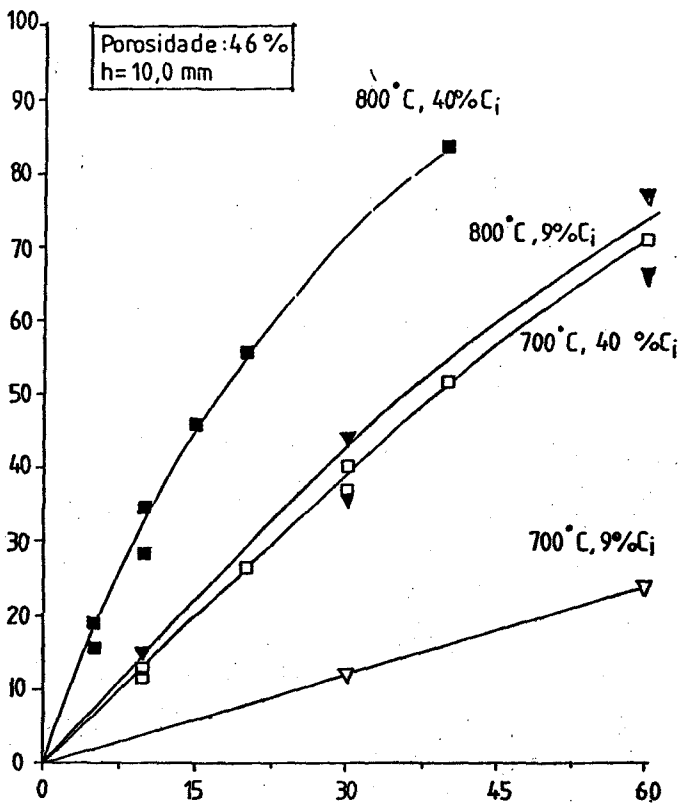
FIGURA 3 - % Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> reagido ao longo do interior da amostra



um discreto aumento na %Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> reagido nas camadas inferiores das amostras com 46% de porosidade, a forma das curvas obtidas são semelhantes àquelas para amostras com 28% de porosidade (Fig.3).

Outro fato que também pode ser facilmente identificado é que para os ensaios de cloração com amostras contendo 9%Cl efetuados a 700°C, a remoção do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tende a ser uniforme ao longo de todo o briquete. Um mecanismo completamente oposto ocorre, por exemplo, com as amostras contendo 40%Cl a reagirem com cloro a 800°C.

FIGURA 4 - Efeito da % Cl e/ou temperatura



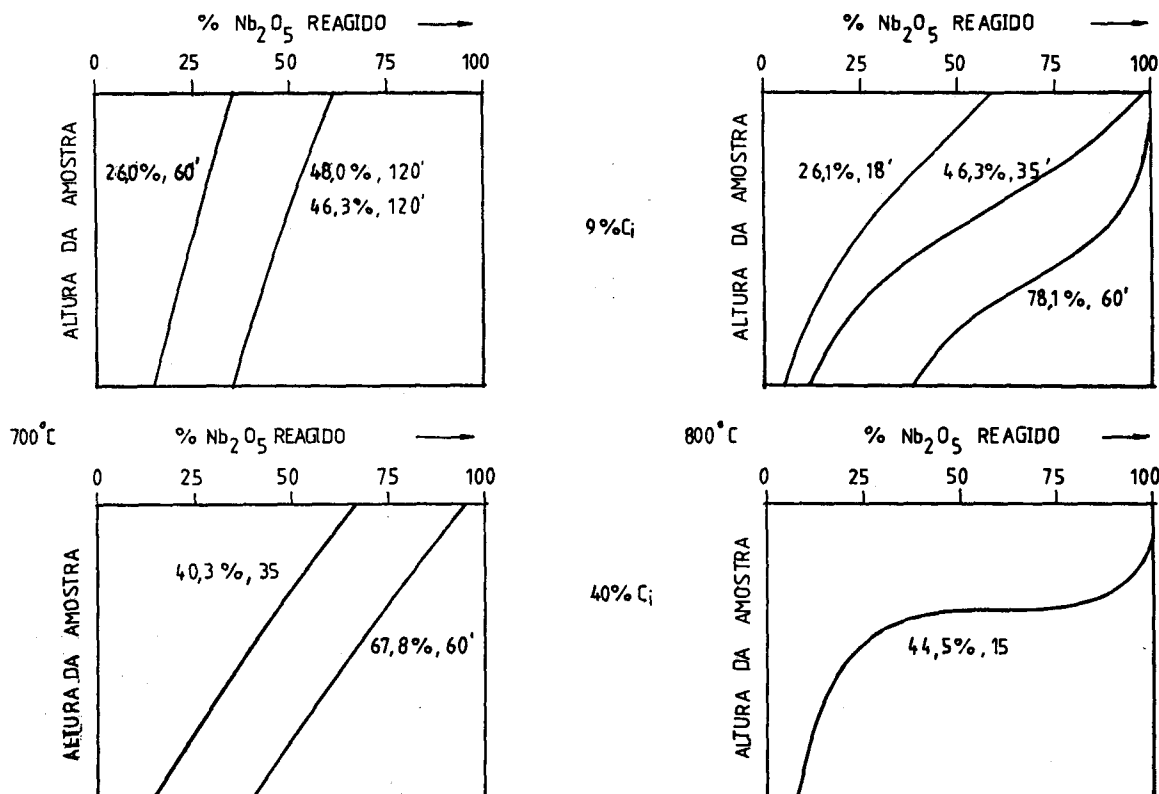
Tais fatos indicam que para condições de reatividade do sistema pouco severas (700°C, 9%Cl) a penetração do cloro até as camadas inferiores dos briquetes é mais rapidamente alcançada mesmo em amostras de baixa porosidade (28%). Por outro lado, em condições mais agressivas (800°C, 20-40 ou 60%Cl) a penetração do cloro para o interior da amostra é dificultado devido a uma rápida reação nas camadas superiores. Neste caso, a taxa de gaseificação do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> também poderá sofrer a influência da presença de carbono em excesso na parte reagida (superior) da amostra, causando então uma queda mais pronunciada na cinética da reação.

Nas demais condições experimentais (700°C, 20-40 ou 60% Cl e 800°C, 9% Cl) a cloração do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> assume um comportamento intermediário entre os dois mencionados anteriormente, que não é caracterizado nem por uma reação química lenta nem pela difícil difusão do cloro para o interior da mistura sólida.

### 3.3. Efeito da área exposta ao cloro

O efeito da área exposta foi estudado colocando as amostras em um cadinho de

Figura 5 - %  $Nb_2O_5$  reagido ao longo do interior da amostra (Porosidade 46%; h=10,0 mm)



diâmetro maior do que a largura dos cilindros aumentando assim a área de contato entre o cloro e a superfície dos briquetes.

Experimentos foram realizados com amostras de porosidade 28% e 10,0 mm de altura; contendo 9,20 e 40% de carbono a 700 e 800°C.

As curvas cinéticas destes testes estão apresentadas na Figura 6 onde pode-se observar que crescentes valores de % $C_i$  e/ou temperatura propiciam maiores percentuais de  $Nb_2O_5$  reagido.

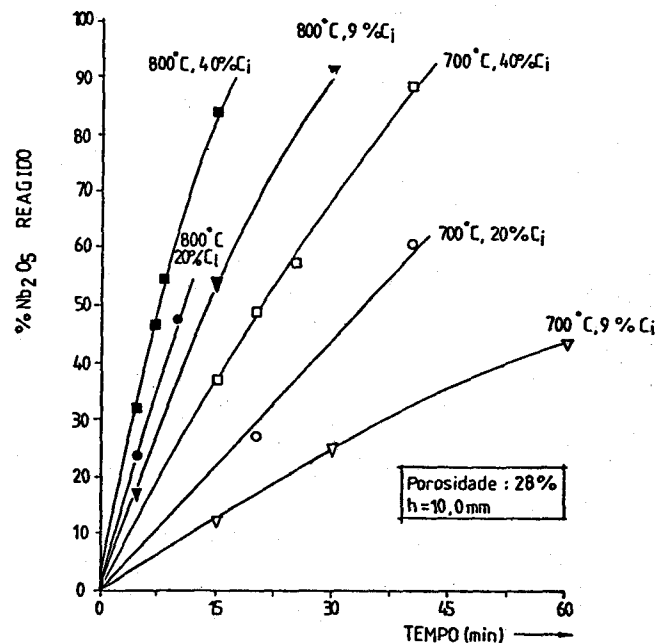
Era esperado que, em condições experimentais que favorecem uma reação química rápida, a taxa inicial da gaseificação do  $Nb_2O_5$  fosse proporcional a área exposta pela amostra.

Por outro lado, em condições de reação química lenta - onde ocorre uma rápida difusão do cloro para o interior do briquete - a taxa inicial de gaseificação do  $Nb_2O_5$  não seria alterada significativamente devido a variações na área exposta.

Os resultados experimentais mostram que a taxa inicial da reação (% $Nb_2O_5$ /min.) é mais afetada pela área exposta para testes realizados a 800°C sendo mais significativamente alterada para 40%  $C_i$  (Figura 7). Neste caso foi observado um aumento na taxa inicial da reação de 3,3 vezes para um aumento de 4,1 vezes da área exposta. É possível que um dos fatores contribuindo para esta diferença seja uma discreta penetração lateral do cloro nos ensaios onde somente a área superior dos briquetes estava exposta.

Para os experimentos efetuados a 700°C e 9%  $C_i$  percebe-se pouca influência da

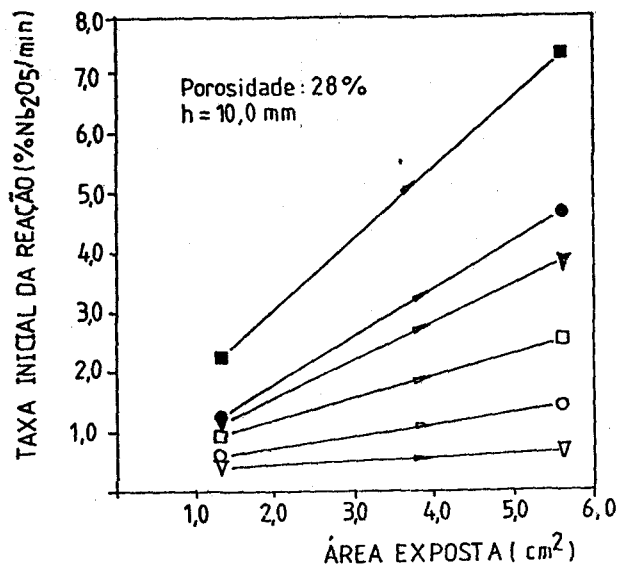
FIGURA 6 - Efeito da %  $C_i$  e/ou temperatura para amostras com superfície lateral também exposta ao cloro



superfície exposta sobre a taxa inicial da reação, confirmando a conclusão de que nestas condições a remoção do  $Nb_2O_5$  passa a ocorrer rapidamente ao longo de toda a massa sólida.

Análises de seções horizontais dos briquetes parcialmente reagidos mostraram que a gaseificação do  $Nb_2O_5$  ocorre de uma maneira homogênea em toda a extensão da amostra, independentemente da temperatura e % $C_i$ .

FIGURA 7 - Efeito da área exposta sobre a taxa inicial da reação



%C <sub>1</sub>	T (°C)	Símbolo
9%	700	▽
9%	800	▼
20%	700	○
20%	800	●
40%	700	□
40%	800	■

- Para ensaios de cloração a 700°C e 9% C<sub>1</sub> a reação química é lenta permitindo uma rápida penetração do cloro para o interior da amostra independentemente da porosidade.
- Para ensaios a 800°C e 20, 40 ou 60% C<sub>1</sub> a gaseificação inicial do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ocorre preferencialmente na superfície exposta das amostras deixando uma camada de carbono em excesso atrás da frente de reação.
- Para as demais condições experimentais o progresso da reação é caracterizado por um comportamento intermediário entre os dois mencionados acima.
- Ao se alterar a porosidade das amostras de 28 para 46% (mantendo constante as demais variáveis) a taxa de reação do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (%Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/min.) aumenta. Entretanto a gaseificação do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> no interior dos briquetes ocorre de uma maneira similar para ambas porosidades (Figuras 4 e 5).
- A taxa inicial da reação é mais afetada pela área exposta em condições experimentais mais favoráveis a uma rápida reação química (Figura 7).
- A grande quantidade de material obtido no condensador e identificado como Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sugere que a cloração pode ser utilizada na produção deste óxido especialmente se aplicado em concentrados ricos

### 3.4. Material condensado

De maneira a avaliar a eficiência da cloração como um processo capaz de produzir pentóxido do nióbio, um grupo de experimentos foi realizado onde o material obtido no condensador era calcinado tendo em vista a transformação dos cloretos e oxi-cloretos obtidos em Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Conforme o esperado, as raias dos difratogramas obtidos para este material coincidem com aquelas do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> não reagido (cartões ASTM 20-804, 27-1311 e 19-862).

Embora nenhum cuidado especial tenha sido dedicado no sentido de aprimorar a eficiência do condensador, uma recuperação de 82,9% do pentóxido de nióbio gaseificado foi obtida.

## 4. Conclusões

- A vazão do cloro na faixa entre 0,1 e 0,3 l/min. não influencia a cinética de gaseificação do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nas condições estudadas.
- Para briquetes de 10,0 mm de altura com porosidade 28 ou 46% a taxa inicial de gaseificação do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é maior para crescentes temperaturas (700 + 800°C) e percentagens de carbono na mistura (9 + 40% C<sub>1</sub>).

## 5. Bibliografia

- (1) WERNING, J.R. & HIGBIE, K.B. Tantalum and niobium - Separation by liquid-liquid extraction. Industrial and Engineering Chemistry, 46 (12): 2431-94, 1954.
- (2) ELLENBURG, J.Y.; LEDDICOTTE, G.W.; MOORE, F.L. Separation of niobium and tantalum by liquid-liquid extraction. Analytical Chemistry, 26 (6): 1045-7, 1954.
- (3) MAY, S.L.; TEWS, J.L.; HENDERSON, A.W.; GRUZENSKY, W.G. Extractive metallurgy of euxenite. Unit. States Bureau of Mines - R.I. nº 5531, 1959.
- (4) HUNTER, W.L. & HIGBIE, K.B. Separation tantalum and columbium by solvent extraction: HF-HCl-Diethyl Ketone system. Unit. States Bureau of Mines - R.I. nº 5918, 1961.
- (5) MERRIL, C.C. & COUCH, D.E. Separation of columbium, tantalum, titanium and zirconium from titanium chlorination residues. Unit. States Bureau of Mines - R.I. nº 7671, 1972.
- (6) MAY, S.L. & ENGEL, G.T. Extraction of tantalum and columbium from ores and concentrates by chlorination. Unit. States Bureau of Mines - R.I. nº 5349, 1965.

- (7) BARR, M.M.; GILBERT, H.L.; HARPER, D.D.  
Preliminary studies in chlorination.  
titaniferous slags from Idaho ilmenite.  
Unit. States Bureau of Mines - R.I. n<sup>o</sup>  
5431, 1958.
- (8) HENDERSON, A.W. Chlorination of ores and  
concentrates - As applied to  
extracting tantalum, columbium and  
tungsten. Journal of Metals, 16, : 155-  
60, 1964.
- (9) CHAKRAVARTI, B.N. & PRINCE, A.T. The  
chlorination of columbium ores and  
concentrates. Ottawa, Dept. of Mines  
and Technical Surveys, 1957
- (10) HENDERSON, A.W.; MAY, S.L.; HIGBIE, K.  
B. Chlorination of euxenite  
concentrates. Industrial and  
Engineering Chemistry, 50 (4): 611-2,  
1958.
- (11) WHALLEY, B.J.P.; INGRAHAM, T.R.; MARIER,  
P. The preparation of NbCl<sub>5</sub> from ores  
concentrates of columbium mining  
products limited, OKA, QUE. Ottawa,  
Department of Mines and Technical  
Surveys - Mines Branch  
Investigation Report, IR 60-123, 1960.
- (12) HARRIS, P.M. & JACKSON, D.V.  
Investigations into the recovery of  
niobium from Mrima Hill deposit.  
Trans. IMM - Sec.C, 75: C95-C111,  
1966.
- (13) HABASHI, F. & MALINSKI, I. Technical  
niobium oxide from pyrochlore. CIM  
Bulletin, 68 (761): 85-90, 1975.
- (14) FREITAS, L.R., Montreal, École  
Polytechnique de Montréal, Montreal,  
1983 (Tese de doutoramento)
- (15) BROCCHI, E.A. Londres, Imperial College,  
(Tese de doutoramento).