

# ANÁLISE TERMODINÂMICA DA LIXIVIAÇÃO DA ILMENITA

E. R. Cunha<sup>1</sup>, M. Nascimento<sup>1</sup>, E. R. Almendra<sup>1</sup>

<sup>1</sup> – Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – COPPE – Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Caixa Postal: 68505 - CEP: 21945-970 - Rio de Janeiro - RJ

e-mail: almendra@metalmat.ufrj.br

## RESUMO

O objetivo desse trabalho foi estudar os processos termodinâmicos da lixiviação clorídrica da ilmenita para obtenção de rutilo sintético ( $\text{TiO}_2$ ). A termodinâmica do processo foi estudada, sendo levantados diagramas Eh-pH e log atividade Cl x pH, com o objetivo de avaliar as espécies termodinamicamente estáveis.

Os dados termodinâmicos necessários ao cálculo e construção dos diagramas Eh-pH e atividade-pH foram encontrados na base de dados principal do programa aplicativo HSC Chemistry for Windows 3.0. O trabalho de cálculo e construção dos diagramas Eh-pH foi realizado utilizando a seção Potencial-pH do programa HSC. Os diagramas Eh-pH foram traçados para um grande intervalo de concentrações de cloro. Pares de valores atividade de Cl e P e limite do campo de predominância foram extraídos desses diagramas e utilizados na construção dos diagramas atividade-pH.

Após a observação dos diagramas envolvidos no processo, podemos concluir que é possível a obtenção de  $\text{TiO}_2$  a partir da lixiviação de Ilmenita por HCl e pela mistura HCl/ $\text{H}_3\text{PO}_4$  nas concentrações e temperaturas estudadas envolvidas, o uso do  $\text{H}_3\text{PO}_4$  praticamente não influi termodinamicamente nas regiões de estabilidade dos produtos formados, e o aumento de temperatura pode afetar (diminuir) o campo de estabilidade termodinâmica do produto  $\text{TiO}_2$ , bem como as regiões de  $\text{Fe}^{2+}$ .

PALAVRAS-CHAVE : Ilmenita, HSC, lixiviação

## 1. INTRODUÇÃO

O presente trabalho apresenta uma proposta para o beneficiamento da ilmenita (minério de titânio) proveniente do norte do estado do Rio de Janeiro-Brasil, que é produzida após separação eletrostática e magnética como uma das quatro frações principais da areia monazítica, as outras frações são: zircão, monazita e rutilo. Esse minério de titânio, após separado, pode ser tratado utilizando um sistema de lixiviação com ácido clorídrico para extração do ferro que está sob forma de óxido. Para essa lixiviação com o ácido clorídrico, foi utilizada uma autoclave para evitar perdas de cloro para o ambiente.

Como auxiliar para entendimento do processo estudou-se os processos termodinâmicos da lixiviação da ilmenita para obtenção de rutilo sintético ( $\text{TiO}_2$ ) pois, segundo a literatura este processo quando em condições otimizadas, leva o ácido clorídrico a possuir certa seletividade em relação ao ferro e com isso elevando o teor de  $\text{TiO}_2$  para valores próximos do rutilo sintético. As relações entre tempo de lixiviação, temperatura de processo e concentração de ácido clorídrico parecem ser as principais variáveis para este tipo de processo, sendo que a concentração de ácido clorídrico poderemos achar um valor ótimo verificando os diagramas de atividade em relação ao  $\text{Cl}^-$  para que se remova o mínimo possível de  $\text{TiO}_2$ .

A utilização do ácido clorídrico é interessante pois, tem-se a alternativa de recuperação deste ácido o que torna o processo economicamente viável. A termodinâmica do processo foi estudada, sendo levantados diagramas Eh-pH e log ativ. Cl x pH. Os resultados destas análises evidenciam que há boas possibilidades de sucesso no processo para produção de rutilo sintético. É discutido ainda qual seria a temperatura ótima de operação.

Os dados termodinâmicos necessários ao cálculo e construção dos diagramas Eh-pH e atividade-pH foram encontrados na base de dados principal do programa aplicativo HSC Chemistry for Windows 3.0, da Outokumpu Oy (Finlândia), em sua forma licenciada ao Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ. As fontes originais desses dados são as referências [Barin 1989, Barin 1993, Ruzinov 1975, Knacke 1991, Bailey 1982, Lange 1985]. tais dados constam da Tabela 1.

## 2. CONSTRUÇÃO DOS DIAGRAMAS

O trabalho de cálculo e construção dos diagramas Eh-pH foi realizado utilizando a Seção Potencial-pH do programa aplicativo HSC Chemistry for Windows 3.0, da Outokumpu Oy (Finlândia). Os diagramas Eh-pH foram traçados para uma grande gama de concentrações do íon cloro. Pares de valores atividade de Cl e P e limite do campo de predominância foram extraídos destes diagramas e utilizados na construção dos diagramas atividade-pH. A pressão parcial de oxigênio utilizada foi de 0,21 atm.

**Tabela I** - Espécies consideradas no cálculo dos equilíbrios e respectivos dados termodinâmicos

Espécies	$\Delta G(\text{Kcal/mol})$	Espécies	$\Delta G(\text{Kcal/mol})$
Fe	0.000	P4O10	-650.895
FeCl2	-72.264	P4O10(H)	-634.203
FeCl3	-79.814	P4O10(O)	-644.709
FeCl2·2H2O	-189.291	P4O10(cr)	787.770
FeCl2·4H2O	-304.184	POCl3	-124.482
Fe0·945O	-57.995	Ti	0.000
Fe0·947O	-58.648	TiCl2	-111.337
FeO	-58.730	TiCl3	-156.421
FeO1·056	-61.620	TiCl4	-175.805
FeO1·5(W)	-82.041	TiClO	-169.768
Fe2O3	-177.413	TiH1·607	-19.799
Fe2O3(H)	-159.427	TiH1·718	-19.968
Fe3O4	-242.645	TiH2	-25.113
Fe3O4(H)	-203.857	TiO	-122.676
FeOCl	-78.658	TiO2	-212.573
Fe(OH)2	-116.390	TiO2(A)	-211.106
Fe(OH)3	-166.464	TiO2(R)	-212.574
Fe2O3·H2O	-233.238	Ti2O3	-342.692
FeO·OH	-116.484	Ti3O5	-553.846
FeO·TiO2	-276.779	Ti4O7	-767.929
2FeO·TiO2	-338.878	Cl2(a)	1.684
Fe2P	-36.644	Cl(-a)	-31.384
Fe3P	-37.681	ClO2(a)	28.723
FePO4	-282.561	ClO(-a)	-8.680
FePO4·2H2O	-396.051	ClO2(-a)	4.105
FePO4·4H2O	-356.944	ClO3(-a)	-1.886
FeTi	-9.321	ClO4(-a)	-2.038
Fe2Ti	-20.127	Fe(+3a)	-1.101
Fe2TiO4	-339.528	Fe(+2a)	-18.853
H3PO4	-267.430	PCl4	-83.147
H3PO4·0.5H2O	-296.850	PCl5	-78.027
P	0.000	P4H2	15.993
P(B)	-1.754	PO2	-50.929
P(P)	-2.875	P2O5	-322.355
P(R)	-2.875	P4O8	-527.269
P(RT)	-2.875		

### 2.1. Resultados

À 25 °C com variação da concentração de Cl: A figura 1 mostra os diagramas Eh-pH para o sistema Fe-Cl-Ti-H<sub>2</sub>O e Ti-Cl-Fe-P-H<sub>2</sub>O a 25°C em relação as espécies contendo Fe. As concentrações usadas para todos os cálculos para as espécies Ti, Fe, Cl e P foram respectivamente 0.54, 0.238, 2.0, 0.539 molal.

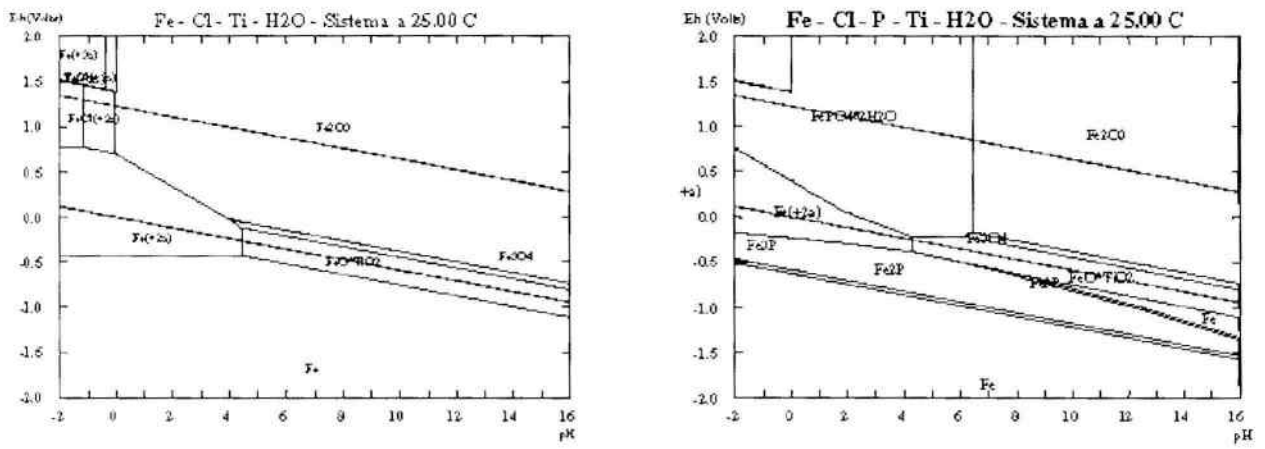


Figura 1 - Diagramas Eh-pH para o sistema Fe-Cl-Ti-H<sub>2</sub>O e Fe-Cl-P-Ti-H<sub>2</sub>O a 25°C em relação as espécies contendo Fe.

A figura 1 mostra que não há diferenças significativas na estabilidade da fase ilmenita para esta temperatura, mostrando apenas que o campo de estabilidade da espécie Fe é maior para o sistema Fe-Cl-Ti-H<sub>2</sub>O. Podemos observar também que no sistema contendo fósforo a região de estabilidade da espécie Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diminui dando lugar a uma região de estabilidade da espécie FePO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O.

Para os mesmos sistemas, com as mesmas concentrações de espécies e temperatura, foram levantados diagramas em relação as espécies com Ti como mostra a figura 2. Não existe qualquer alteração nos campos de estabilidade das espécies que contém Ti, e o campo de estabilidade da espécie TiO<sub>2</sub> se dá ao longo de todo o intervalo de pH.

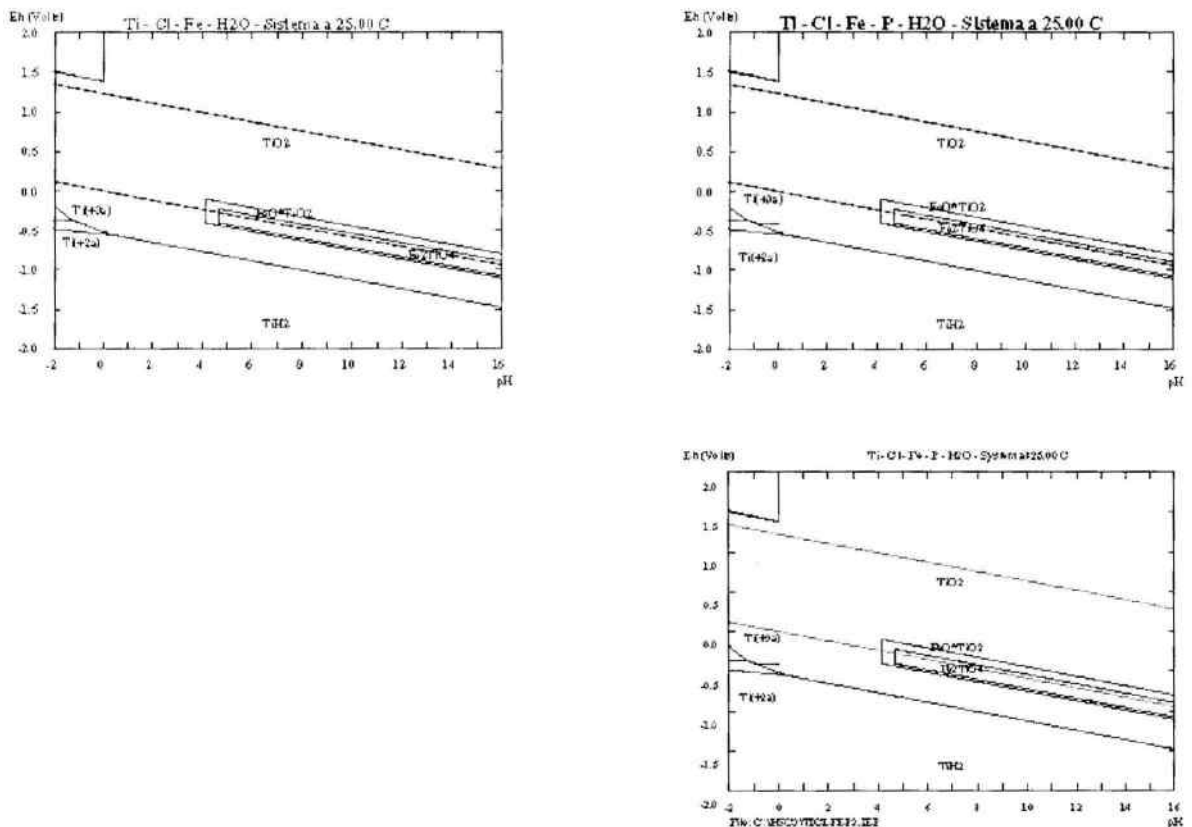
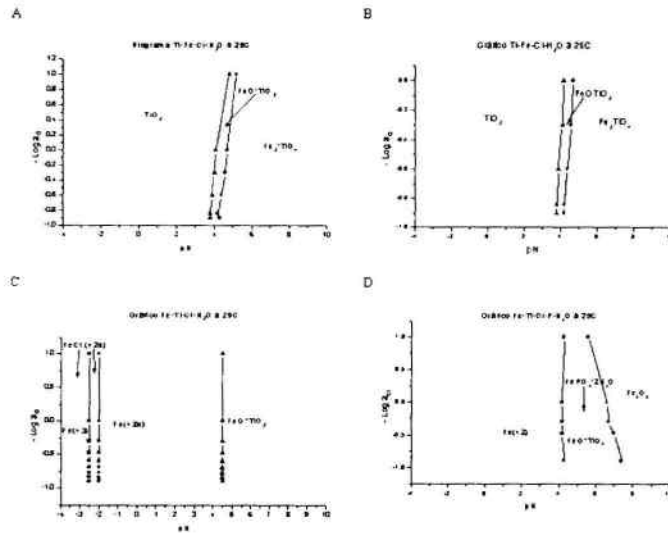


Figura 2 - Diagramas Eh-pH para o sistema Ti-Cl-Fe-H<sub>2</sub>O e Ti-Cl-Fe-P-H<sub>2</sub>O a 25°C em relação as espécies contendo Ti.



Diagramas  $\log a_{Cl^-} \times \text{pH}$



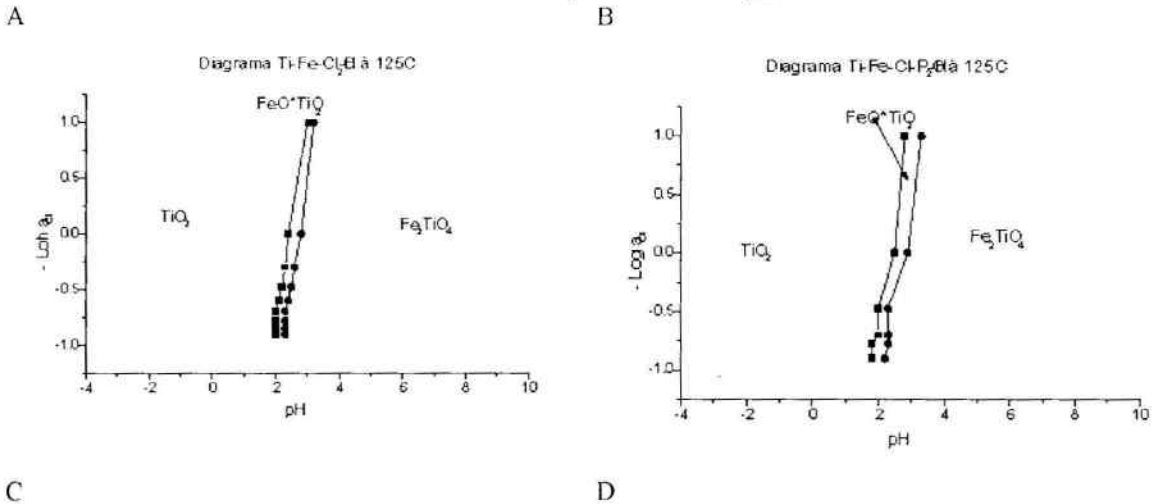
**Figura 5** – Diagramas  $\log a_{Cl^-} \times \text{pH}$  a 25°C dos sistemas Ti-Fe-Cl- H<sub>2</sub>O com relação as espécies que contem Ti (a), e Fe(c), e Fe-Ti-Cl-P- H<sub>2</sub>O com relação as espécies que contem Ti (b) e Fe (d).

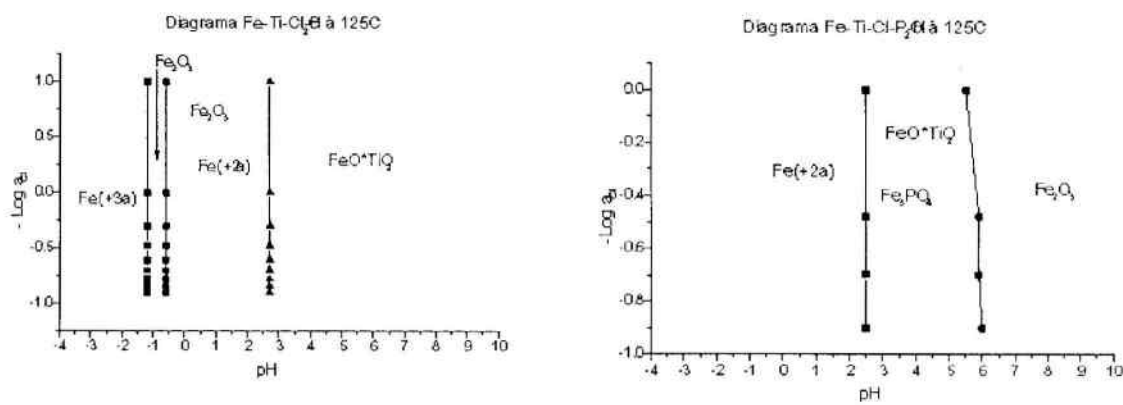
Com a variação da concentração de Cl<sup>-</sup>, foi possível a obtenção dos diagramas  $\log a_{Cl^-} \times \text{pH}$  para cada sistema e em relação as espécies contendo Fe e Ti como é mostrado na figura 5.

Nos diagramas  $\log a_{Cl^-} \times \text{pH}$  apresentados, temos que a região de estabilidade do Fe<sup>+2</sup> (figuras 5c e 5d) para os dois tipos de sistema são praticamente iguais. No sistema Ti-Fe-Cl-P-H<sub>2</sub>O ainda existe a presença do composto FePO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O que pode estar representando que a presença do P pode aumentar a extração de Fe da ilmenita, porém está em fase sólida.

Já os diagramas das figuras 5a e 5b mostram que o campo de estabilidade da espécie TiO<sub>2</sub> é praticamente o mesmo nos dois sistemas mostrando que para efeitos termodinâmicos a contribuição de P para o sistema 25 °C é praticamente nula.

À 125 °C com variação da concentração de Cl





**Figura 6** – Diagramas  $\log a_i \cdot x \text{ pH}$  a 125°C dos sistemas Ti-Fe-Cl com relação as espécies que contem Ti (a), e Fe(c), e Ti-Fe-Cl-P com relação as espécies que contem Ti (b) e Fe (d).

À 125°C temos uma diminuição do campo de estabilidade dos íons de ferro (figuras 6c e 6d) e também da fase  $\text{TiO}_2$  (6a e 6b) em relação aos respectivos diagramas a 25°C. Porém essa diminuição não afeta termodinamicamente a obtenção de  $\text{TiO}_2$  pois nas concentrações de HCl utilizadas a fase  $\text{TiO}_2$  é estável.

### 3. CONCLUSÃO

Após a observação dos diagramas envolvidos no processo, podemos concluir que:

- 1) É possível a obtenção de  $\text{TiO}_2$  a partir da lixiviação de Ilmenita por HCl e pela mistura HCl/ $\text{H}_3\text{PO}_4$  nas respectivas concentrações apresentadas e temperaturas envolvidas.
- 2) O uso do  $\text{H}_3\text{PO}_4$  praticamente não influi termodinamicamente nas regiões de estabilidade dos produtos formados.
- 3) O aumento de temperatura pode afetar (diminuir) o campo de estabilidade termodinâmica do produto  $\text{TiO}_2$  bem como as regiões de  $\text{Fe}^{2+}$ .

### 4. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a INB, CAPES, CNPq, FAPERJ, FUJB e à UFRJ pela realização deste trabalho.

### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Bailey S.M., Churney K.L., Nuttall R.L., The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties. Selected Values for Inorganic and C1 and C2 Organic Substances in SI Units, J. of Phys. and Chem. Ref. Data, Vol.11, Suppl. No.2, 1982.
- Barin, I., Thermochemical Data of Pure Substances, VCH Verlags Gesellschaft, Weinheim, 1989.
- Barin I, Thermochemical Data of Pure Substances, Part I, VCH Verlags, Gesellschaft, Weinheim, 1993.
- Ruzinov L.P. and Guljanickij B.S., Ravnovesnye prevrascoenija metallurgiceskin reaktseij, Moskva, 416, 1975.
- Knacke O., Kubaschewski O., Hesselmann K., Thermochemical properties of inorganic substances, 2<sup>nd</sup> ed., Springer-Verlag, Berlin, pp.1114-2412, 1991.
- Lange J.A., Lange's Handbook of Chemistry, Thermodynamic Properties, McGraw-Hill, New York, 1985.
- T. Ogasawara, R. V. V. Araujo, Hydrochloric acid leaching of a pre-reduced Brazilian ilmenite concentrate in an autoclave. Hydrometallurgy, 56, 203-216, 2000.