



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0504385-9 B1

(22) Data do Depósito: 17/10/2005

(45) Data de Concessão: 13/06/2017



(54) Título: PROCESSO DE ENRIQUECIMENTO DE CONCENTRADOS MECÂNICOS DE ANATÁSIO VISANDO A OBTENÇÃO DE RUTILO SINTÉTICO COM BAIXOS TEORES DE TERRAS RARAS E ELEMENTOS RADIOATIVOS

(51) Int.Cl.: B03B 7/00

(73) Titular(es): VALE S.A.

(72) Inventor(es): LINO RODRIGUES DE FREITAS; RONALDO DE MOREIRA HORTA; JOÃO ALBERTO LESSA TUDE

**“PROCESSO DE ENRIQUECIMENTO DE CONCENTRADOS MECÂNICOS DE ANATÁSIO
VISANDO A OBTENÇÃO DE RUTILO SINTÉTICO COM BAIXOS TEORES DE TERRAS
RARAS E ELEMENTOS RADIOATIVOS”**

[001] A presente invenção trata de um processo para obtenção de concentrado de titânio adequado para utilização como matéria-prima para o processo cloreto de produção de pigmentos de dióxido de titânio partindo-se de concentrados de anatásio obtidos por processos mecânicos de concentração.

[002] O Brasil possui extensas reservas de minério de titânio presentes nas chamadas chaminés alcalinas localizadas nos estados de Minas Gerais e Goiás. Entretanto, nas reservas brasileiras o mineral ocorrente é o anatásio, ao invés dos mais conhecidos rutilo e ilmenita. Diversas restrições de ordem técnica e de especificação de produtos têm impedido o aproveitamento industrial das reservas brasileiras de anatásio. Dentre essas, salientam-se os teores elevados de impurezas contidas no concentrado final, notadamente elementos alcalino-terrosos, terras raras e radionuclídeos, teores estes acima da especificação do processo cloreto de produção de pigmentos de dióxido de titânio. Vale salientar que a produção de pigmentos de TiO_2 representa a maior aplicação industrial das matérias-primas titaníferas nos dias de hoje.

[003] Visando contornar tais dificuldades e com o objetivo de levar à obtenção de um produto a base de anatásio de valor comercial, foram propostos diversos processos. Tais processos, contudo, apresentam certos inconvenientes, seja por não permitirem a recuperação de um produto inteiramente dentro das especificações de mercado, seja pelo alto custo das operações unitárias necessárias.

[004] O processo aqui proposto apresenta como principal vantagem a obtenção de concentrado de titânio de excelente qualidade e cujo custo de manufatura é inferior aos das rotas de processamento até hoje conhecidas.

[005] Esse processo é particularmente adequado ao enriquecimento de concentrados mecânicos de anatásio, sendo suas principais operações unitárias ilustradas no

diagrama de blocos da Figura 1, bem como em suas variantes apresentadas nas Figuras 2 e 3.

[006] A presente invenção caracteriza-se por combinações originais de operações unitárias conhecidas do estado da arte em processamento mineral, levando à obtenção de um rutilo sintético com baixos teores de terras raras e elementos radioativos a partir de concentrados mecânicos de anatásio.

[007] No âmbito da presente proposição define-se concentrado mecânico de anatásio o produto obtido mediante a utilização da seguinte sequência de operações unitárias no tratamento de minérios brutos de anatásio: desagregação, britagem, peneiramento, moagem e classificação em granulometria entre 0,074 e 1,000 mm, separação magnética de baixa intensidade de campo - 800 Gauss - e separação magnética de média intensidade - 2000 Gauss - sendo o concentrado mecânico de anatásio a fração não magnética resultante da separação de 2000 Gauss.

[008] O processo aqui proposto inicia-se com uma calcinação realizada em temperatura compreendida entre 400 e 600°C, por um período de tempo de 15 a 60 minutos, em presença de ar, seguida de uma redução com hidrogênio, monóxido de carbono, gás resultante da combustão de gás natural ou qualquer redutor sólido a base de carbono - coque metalúrgico, carvão vegetal, coque de petróleo, grafite, entre outros - no mesmo intervalo de temperatura, durante 5 a 15 minutos. O objetivo dessas operações combinadas de calcinação e redução é promover uma redução parcial dos óxidos e hidróxidos de ferro contidos no minério, com a conseqüente formação de magnetita, fase esta de fácil remoção por meio de separação magnética. No processo constante do PI-9501272-9 menciona-se o emprego de uma "redução magnetizante", porém tal operação não é precedida de uma etapa de calcinação. Além disso, o tempo de redução citado no referido pedido é de 30 a 60 minutos. Descobriu-se que, ao se utilizar uma etapa prévia de calcinação, é possível reduzir o tempo de redução de 60 minutos para valores entre 5 e 15 minutos, tendo essa redução de

tempo efeitos positivos no restante do processo de enriquecimento do minério, pois implica em um aumento da eficiência nas etapas subsequentes de lixiviação.

[009] O produto reduzido alimenta uma etapa de separação magnética de baixa intensidade (600 a 1000 Gauss), separação essa que pode ser realizada a seco ou a úmido, na qual a fração magnética, constituída essencialmente de magnetita sintética, é descartada e a fração não magnética constitui o material de interesse. Essa fração é encaminhada para uma operação de separação magnética de alta intensidade (10000 a 15000 Gauss), a qual fornece dois produtos: a fração não magnética, rica em silicatos, fosfatos secundários e minerais portadores de zircônio, urânio e tório, que é descartada, e a fração magnética, enriquecida em titânio, a qual é separada para as etapas seguintes de processamento. Alternativamente, essa separação magnética de alta intensidade é substituída por uma separação densitária, que pode ser realizada em jigue centrífugo. Nessa alternativa, a chamada fração leve resultante da separação em jigue centrífugo apresenta alta concentração de silicatos, micas, fosfatos secundários, além de minerais a base de zircônio e elementos radioativos, constituindo o rejeito, enquanto a fração pesada, enriquecida em titânio, alimenta as etapas seguintes de processamento.

[010] A fração magnética proveniente da separação de alta intensidade, ou a fração pesada proveniente da separação densitária alimenta uma primeira lixiviação, que pode ser conduzida em tanques agitados ou em colunas (lixiviação em leito fluidizado), com ácido clorídrico em concentração de 20 a 25% de HCl (p/p), relação sólido-líquido de 1/2 p/p, temperatura variando de 90°C a 107°C, durante intervalo de tempo de 2 (duas) a 4 (quatro) horas. Durante essa lixiviação ocorre substancial solubilização de impurezas contidas no concentrado, em particular ferro, alumínio, manganês, fósforo, elementos alcalino terrosos - cálcio, magnésio, bário e estrôncio - elementos terras raras e tório.

[011] Após lavagem, separação sólido/líquido e secagem, o resíduo sólido da lixiviação é oxidado em forno rotativo ou em leito fluidizado, durante um período de

tempo compreendido entre 30 a 120 minutos, em temperatura regulada na faixa de 900°C a 1200°C, em presença de uma mistura de aditivos, detalhados a seguir. Durante essa operação é imperativo manter uma atmosfera com alto grau de oxidação, o que é obtido mediante injeção contínua de ar ou oxigênio. A mistura de aditivos empregada nessa etapa deve incluir as seguintes substâncias: sulfatos de metais alcalinos (lítio, sódio e potássio, principalmente), carbonatos de metais alcalinos (novamente, lítio, sódio e potássio, principalmente), ácido fosfórico (H_3PO_4) e, eventualmente, cloreto de sódio. As quantidades relativas dessas substâncias serão detalhadas nos exemplos apresentados ao final da presente proposição. A função dessa mistura de aditivos é a de se combinar com as impurezas contidas no minério, formando fases que serão removidas dos minerais ricos em titânio nas operações posteriores de lixiviação e separação magnética de alta intensidade. Tais minerais ricos em titânio, por sua vez, são constituídos principalmente por rutilo, fase esta formada durante a oxidação, sendo resultante da manutenção do anatásio a alta temperatura durante a oxidação.

[012] O produto oxidado deve ser resfriado bruscamente, o que pode ser realizado por meio de choque térmico, preferencialmente em banho de água à temperatura ambiente.

[013] O concentrado resultante da oxidação é submetido a uma segunda lixiviação, novamente em tanques agitados ou em colunas, na qual o agente lixiviante pode ser ácido clorídrico (HCl) ou sulfúrico (H_2SO_4). As condições dessa segunda lixiviação - tempo, temperatura, concentração de ácido e densidade de polpa - serão especificados nos exemplos citados ao final do texto. Na segunda lixiviação ocorre o ataque do restante das impurezas, tais como ferro, alumínio, fósforo, cálcio, o restante dos elementos terras raras, urânio e tório, que passam para a solução, com o consequente enriquecimento em titânio do resíduo sólido.

[014] No processo detalhado no PI-0304443-2, dos presentes autores, descreve-se uma sequência de oxidação/lixiviação similar àquela aqui detalhada. Entretanto, devido ao fato dos aditivos empregados na etapa de oxidação a alta temperatura

serem compostos por uma mistura de sílica/fluoreto de sódio (SiO_2/NaF), a lixiviação após a oxidação somente é efetiva se a mesma for conduzida em presença de HF ou NaF, ou seja, se for realizada o que se costuma denominar uma "lixiviação em presença de íon fluoreto (F^-)". Além disso, com o uso da mistura NaF/ SiO_2 na oxidação, somente o ácido clorídrico é efetivo na remoção de impurezas durante a lixiviação subsequente. Descobriu-se, de forma inédita, que o emprego na oxidação a alta temperatura dos novos aditivos anteriormente citados - mistura sulfato/carbonato de metais alcalinos + ácido fosfórico e, eventualmente, cloreto de sódio - tem como grande vantagem a de dispensar o uso de íon fluoreto na lixiviação subsequente, bem como o fato de se poder empregar HCl ou H_2SO_4 como agente lixiviante.

[015] Após lavagem, separação sólido/líquido e secagem, o resíduo da segunda lixiviação é submetido a uma separação magnética de alta intensidade (10000 a 15000 Gauss), cujo objetivo é separar na fração magnética um material com alto teor de ferro, manganês, cálcio e o restante do urânio e tório, o qual é rejeitado. A fração não magnética - rutilo sintético, rico em TiO_2 e com baixos teores de elementos deletérios ao processo cloreto de produção de pigmento de titânio - constitui o produto de interesse.

[016] A natureza e o escopo da presente invenção podem ser melhor compreendidos com base nos exemplos apresentados a seguir. Cumpre salientar que tais exemplos são unicamente ilustrativos e não devem ser encarados como limitadores do processo desenvolvido.

EXEMPLOS

[017] EXEMPLO 1 - A sequência de operações unitárias relativas a este exemplo acha-se indicada na Figura 1. Uma amostra de concentrado mecânico de anatásio com massa de 1000 gramas e com a composição química indicada na Tabela 1 foi submetida às etapas sequenciais de calcinação ao ar a 500°C durante 15 minutos e redução com hidrogênio a 500°C por 5 minutos, ambas realizadas em um mesmo equipamento composto de forno de aquecimento resistivo e retorta vertical de aço

inoxidável (leito fluidizado) em escala de bancada. O produto resultante da redução foi resfriado no interior do próprio reator de leito fluidizado em atmosfera de nitrogênio, com o intuito de evitar a reoxidação dos materiais magnéticos formados na redução. Esse produto, com massa de 945 g, alimentou uma etapa de separação magnética, realizada a úmido em separador magnético de tambor e imã permanente, de laboratório, com intensidade de campo igual a 800 Gauss. A fração magnética, rica em magnetita, com massa igual a 269 g, foi rejeitada e a fração não magnética, com 676 g e com a composição química indicada na Tabela 1, constitui, após secagem, a amostra de cabeça da etapa seguinte de separação magnética de alta intensidade. Tal separação de alta intensidade foi realizada a seco em um separador de rolo e imã permanente de terras raras, de alto gradiente de campo e com intensidade de campo igual a 10000 Gauss, em escala de laboratório. Desta etapa resultaram dois materiais: 32 g de um material não magnético, com altos teores de impurezas, em especial fósforo, silício e cálcio, o qual foi descartado, e 644 g de um material magnético, cuja composição química é mostrada na Tabela 1, que foi separado para a etapa seguinte de lixiviação. Esta foi realizada em equipamento de laboratório, composto de reator de vidro com refluxo, manta aquecedora e agitação mecânica, nas seguintes condições: temperatura de 105°C, tempo de 4 (quatro) horas, tendo como agente lixiviante uma solução 25% p/p de HCl e relação sólido-líquido de 1/2 p/p. Após lavagem, filtração e secagem, foram recuperados 417 g de um concentrado com a composição química mostrada na Tabela 1. Ao produto lixiviado foi adicionada uma mistura contendo 45 partes de sulfato de sódio (Na_2SO_4), 43 partes de carbonato de sódio (Na_2CO_3) e 12 partes de ácido fosfórico (H_3PO_4) concentrado (85%), sendo a massa dessa mistura igual a 15% da massa de concentrado. Após homogeneização, o material resultante alimentou a etapa seguinte de oxidação, realizada de forma contínua em um forno horizontal rotativo de laboratório, com sopro contínuo de ar comprimido e temperatura regulada em 1000°C, em cujo interior posicionou-se um tubo de mulita ao qual acoplou-se um dispositivo propiciando contínua rotação em torno do eixo do

tubo. As condições de operação do conjunto forno/retorta - velocidade de rotação e ângulo de inclinação - foram reguladas de forma a promover um tempo de residência da carga minério/aditivo de cerca de 1 (uma) hora na zona aquecida do forno. Na descarga do tubo cerâmico foi posicionado um recipiente com água, com o objetivo de promover um resfriamento brusco do produto oxidado. O material resultante, após filtração e secagem, foi lixiviado com solução de HCl 25% p/p, relação sólido-líquido de 1/2 p/p, à temperatura 105°C, durante 4 horas, em reator de vidro com refluxo e agitação mecânica, em escala de bancada. Após lavagem, filtração e secagem, foram recuperados 279 g de um concentrado intermediário com a composição química mostrada na Tabela 1. Finalmente, o produto lixiviado foi submetido a uma operação de separação magnética de alta intensidade a seco em um separador de laboratório, de rolo e imã permanente de terras raras, de alto gradiente de campo e com intensidade de campo igual a 15000 Gauss. Desta separação final resultaram dois materiais: o rejeito magnético, com massa igual a 8 g, e a fração não magnética, com massa de 271 g e com a composição química apresentada na Tabela 1, a qual constitui o rutilo sintético de interesse. Observa-se que esse produto apresenta expressivo teor de TiO₂ e baixíssimos teores de Fe, Al, Mn, metais alcalino terrosos (Ca, Ba e Sr), elementos terras raras - ilustrados pelos teores de Ce e La - além de quantidades de urânio e tório (U + Th < 100 ppm) plenamente compatíveis com sua utilização como matéria-prima para o processo cloreto de produção de dióxido de titânio. Esta exigência quanto aos baixos teores de U e Th é decorrente da legislação ambiental atualmente em vigência no mundo acerca do uso de matérias-primas e descarte de efluentes por parte da indústria de pigmento de TiO₂.

Tabela 1 - Exemplo 1 – teores (% massa) dos principais constituintes do minério nas diferentes etapas do processo de concentração

| Material | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Massa, g | 1000 | 676 | 644 | 417 | 279 | 271 |
| TiO ₂ | 53,80 | 67,60 | 68,60 | 87,70 | 94,95 | 94,70 |

| | | | | | | |
|--------------------------------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|
| Fe(total) | 16,40 | 10,60 | 11,80 | 3,89 | < 1,40 | < 1,40 |
| Al ₂ O ₃ | 5,98 | 4,68 | 4,56 | 1,58 | < 0,15 | < 0,15 |
| CaO | 0,97 | 1,02 | 0,80 | 0,25 | 0,10 | 0,10 |
| BaO | 1,13 | 1,07 | 1,03 | < 0,10 | < 0,10 | < 0,10 |
| SrO | 0,44 | 0,31 | 0,31 | < 0,05 | < 0,05 | < 0,05 |
| P ₂ O ₅ | 5,31 | 5,03 | 5,09 | 3,11 | 0,78 | 0,75 |
| SiO ₂ | 2,15 | 1,21 | 1,07 | 0,72 | 0,62 | 0,56 |
| MnO | 0,81 | 0,68 | 0,71 | 0,23 | 0,05 | 0,05 |
| CeO ₂ | 1,01 | 0,98 | 0,90 | 0,30 | < 0,08 | < 0,08 |
| La ₂ O ₃ | 0,44 | 0,43 | 0,43 | 0,10 | 0,04 | 0,04 |
| U (ppm) | 124 | 130 | 132 | > 150 | 58 | 45 |
| Th (ppm) | 359 | 415 | 417 | 213 | 81 | 53 |

(1) - concentrado mecânico

(2) - concentrado após separação magnética de baixa intensidade

(3) - concentrado após separação magnética de alta intensidade

(4) - concentrado após a 1ª lixiviação com HCl

(5) - concentrado após a 2ª lixiviação com HCl

(6) - rutilo sintético final

[018] EXEMPLO 2 - As operações unitárias utilizadas neste exemplo são as da Figura 1. Uma amostra de 1000 gramas do mesmo concentrado mecânico de anatásio citado no exemplo 1 foi submetida às operações sequenciais de calcinação a 500°C durante 30 minutos e redução com mistura gasosa contendo CO, H₂, CO₂ e N₂, durante 15 minutos, ambas as etapas em um mesmo reator de leito fluidizado, em escala de laboratório. A seguir, foi submetida à mesma sequência de operações unitárias descrita no exemplo 1 até a etapa de oxidação, a saber: separação magnética de baixa intensidade a úmido, separação magnética de alta intensidade a seco e lixiviação com solução 25% p/p de ácido clorídrico a 105°C durante 4 horas. O concentrado resultante da lixiviação, após lavagem, filtração e secagem, com massa de 411 g, apresentou a

composição química ilustrada na Tabela 2. Este material foi então misturado com os mesmos aditivos detalhados no exemplo 1 - mistura $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$ - e oxidado em forno horizontal rotativo de laboratório, com fluxo contínuo de oxigênio a 1000°C , durante 60 minutos. O produto da oxidação, de massa igual à alimentação, foi resfriado bruscamente em água e, em seguida, lixiviado com solução de H_2SO_4 55,0% p/p, relação sólido-líquido de 1/2 p/p, durante 4 horas, à temperatura de 135°C , em equipamento de bancada similar ao descrito no exemplo 1. Após lavagem, separação sólido/líquido e secagem, foram obtidos 296 g de um material, cuja composição química encontra-se na Tabela 2. O produto da 2ª lixiviação foi submetido a uma etapa final de separação magnética de alto gradiente e alta intensidade de campo em equipamento idêntico ao mencionado no exemplo anterior. Em decorrência desta operação, foram obtidos dois materiais: a fração magnética, de massa igual 10 g, a qual foi descartada, e a fração não magnética, pesando 286 g. Esta última, cuja composição química é ilustrada na Tabela 2, constitui o produto de interesse. Observa-se que o emprego de mistura redutora a base de CO-H_2 - ao invés de hidrogênio puro - e a utilização de ácido sulfúrico na 2ª lixiviação - em substituição ao ácido clorídrico - propiciaram a obtenção de um produto final de qualidade equivalente à do exemplo anterior.

Tabela 2 - Exemplo 2 – teores (% massa) dos principais constituintes do minério nas diferentes etapas do processo de concentração

| Material | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) |
|-------------------------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|
| Massa, g | 1000 | 674 | 640 | 411 | 296 | 286 |
| TiO_2 | 53,80 | 68,00 | 68,90 | 87,35 | 92,05 | 92,80 |
| Fe(total) | 16,40 | 10,50 | 11,70 | 4,48 | 1,85 | 1,70 |
| Al_2O_3 | 5,98 | 1,29 | 1,45 | 1,48 | < 0,15 | < 0,15 |
| CaO | 0,97 | 1,07 | 0,72 | 0,24 | 0,07 | 0,06 |
| BaO | 1,13 | 1,02 | 1,03 | < 0,10 | < 0,10 | < 0,10 |
| SrO | 0,44 | 0,28 | 0,29 | < 0,05 | < 0,05 | < 0,05 |

| | | | | | | |
|--------------------------------|------|------|------|-------|--------|--------|
| P ₂ O ₅ | 5,31 | 4,31 | 4,18 | 3,02 | 0,55 | 0,48 |
| SiO ₂ | 2,15 | 1,54 | 0,95 | 0,74 | < 0,20 | < 0,20 |
| MnO | 0,81 | 0,73 | 0,77 | 0,23 | 0,07 | 0,07 |
| CeO ₂ | 1,01 | 1,01 | 0,94 | 0,23 | < 0,08 | < 0,08 |
| La ₂ O ₃ | 0,44 | 0,41 | 0,42 | 0,11 | 0,06 | 0,06 |
| U (ppm) | 124 | 145 | 141 | > 150 | 39 | 43 |
| Th (ppm) | 359 | 455 | 431 | 222 | 55 | 49 |

(1) - concentrado mecânico

(2) - concentrado após separação magnética de baixa intensidade

(3) - concentrado após separação magnética de alta intensidade

(4) - concentrado após a 1ª lixiviação com HCl

(5) - concentrado após a 2ª lixiviação com H₂SO₄

(6) - concentrado final

[019] EXEMPLO 3 - A sequência de operações unitárias deste exemplo é ilustrada na Figura 2. Uma amostra de 1000 gramas de concentrado mecânico de anatásio, cuja composição encontra-se na Tabela 3, foi submetida à mesma sequência de operações unitárias descrita no exemplo 1 até a etapa de oxidação, ou seja: calcinação em presença de ar durante 15 minutos, redução com hidrogênio durante 5 minutos, ambas a 500°C e em um mesmo reator de leito fluidizado, separação magnética de baixa intensidade a úmido, separação magnética de alta intensidade a seco e lixiviação com solução 25% p/p de ácido clorídrico a 105°C durante 4 horas, todas essas operações em escala de bancada. Após a lixiviação, lavagem, separação sólido/líquido e secagem, recuperaram-se 407 g de um material intermediário, cuja composição química é mostrada na Tabela 3. O produto lixiviado foi então misturado com os seguintes aditivos, em proporção igual a 15% da massa de concentrado lixiviado: 42 partes de sulfato de sódio (Na₂SO₄), 40 partes de carbonato de sódio (Na₂CO₃), 12 partes de ácido fosfórico (H₃PO₄) e 6 partes de cloreto de sódio (NaCl). A mistura resultante alimentou a etapa seguinte de oxidação, realizada de forma contínua no

mesmo equipamento e nas mesmas condições experimentais detalhadas nos exemplos anteriores - 60 (sessenta) minutos de tempo de residência e temperatura = 1000°C. O produto oxidado, de massa igual à alimentação, foi resfriado bruscamente em água e, após filtração e secagem, foi passado no mesmo separador magnético de laboratório, de alto gradiente e intensidade de campo mencionado nos exemplos anteriores. A fração magnética resultante foi descartada, enquanto a fração não magnética alimentou uma etapa final de lixiviação com HCl, lixiviação esta realizada em equipamento de laboratório semelhante ao descrito nos exemplos anteriores, nas seguintes condições: concentração de HCl = 25% p/p, relação sólido-líquido = 1/2 p/p, temperatura = 105°C, tempo = 4 horas. Após lavagem, filtração e secagem do resíduo de lixiviação, foram recuperados 304 g de um produto final com a composição química indicada na Tabela 3. Observa-se que a alternativa de realizar a separação magnética final antes da 2ª lixiviação, assim como o emprego de cloreto de sódio como aditivo na etapa de oxidação levaram à obtenção de um rutilo sintético de alta pureza, de qualidade equivalente às dos produtos descritos nos exemplos anteriores.

Tabela 3 - Exemplo 3 – teores (% massa) dos principais constituintes do minério nas diferentes etapas do processo de concentração

| Material | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) |
|--------------------------------|-------|-------|-------|--------|--------|
| Massa, g | 1000 | 658 | 629 | 407 | 304 |
| TiO ₂ | 52,40 | 65,31 | 66,63 | 85,55 | 94,13 |
| Fe(total) | 15,95 | 11,87 | 11,33 | 4,12 | < 1,40 |
| Al ₂ O ₃ | 5,52 | 2,69 | 2,50 | 1,57 | < 0,15 |
| CaO | 1,20 | 1,08 | 0,82 | 0,22 | 0,08 |
| BaO | 1,16 | 1,03 | 1,03 | < 0,10 | < 0,10 |
| SrO | 0,46 | 0,29 | 0,28 | < 0,05 | < 0,05 |
| P ₂ O ₅ | 5,61 | 4,33 | 4,16 | 3,12 | 0,65 |
| SiO ₂ | 1,20 | 0,78 | 0,40 | 0,97 | 0,49 |
| MnO | 0,94 | 0,81 | 0,81 | 0,25 | 0,10 |

| | | | | | |
|--------------------------------|------|-------|-------|-------|--------|
| CeO ₂ | 1,07 | 0,92 | 0,91 | 0,27 | < 0,08 |
| La ₂ O ₃ | 0,45 | 0,40 | 0,41 | 0,14 | 0,03 |
| U (ppm) | 119 | > 150 | > 150 | > 150 | 43 |
| Th (ppm) | 441 | 474 | 465 | 227 | 54 |

(1) - concentrado mecânico

(2) - concentrado após separação magnética de baixa intensidade

(3) - concentrado após separação magnética de alta intensidade

(4) - concentrado após a 1ª lixiviação com HCl

(5) - concentrado final

[020] EXEMPLO 4 - A sequência de operações unitárias deste exemplo é a da Figura 3.

Uma amostra de 1000 gramas do mesmo concentrado mecânico de anatásio referido no exemplo 3 foi submetida à sequência de operações unitárias até a etapa de separação magnética de baixa intensidade, a saber: calcinação com sopro contínuo de ar durante 15 minutos, redução com H₂ durante 10 minutos, ambas a 500°C e em um mesmo reator de leito fluidizado e separação magnética de baixa intensidade a úmido, todas essas operações em escala de laboratório. A seguir, a fração não magnética da separação de baixa intensidade de campo alimentou uma operação densitária realizada em jigge centrífugo de laboratório. Na sequência, a fração pesada da jigagem, com massa igual a 642 g, foi encaminhada para uma etapa de lixiviação com HCl, realizada no mesmo equipamento de laboratório e nas mesmas condições descritas nos exemplos anteriores: concentração de HCl = 25% p/p, relação sólido-líquido = 1/2 p/p, temperatura = 105°C, tempo = 4 horas. Após lavagem, filtração e secagem, o resíduo de lixiviação foi submetido à oxidação em presença dos mesmos aditivos - mistura Na₂SO₄/Na₂CO₃/H₃PO₄, nas mesmas proporções relativas e em igual quantidade à dos exemplos 1 e 2. Tal operação foi realizada no mesmo equipamento de laboratório descrito nos exemplos anteriores. O produto oxidado, após choque térmico em água e desaguamento, foi lixiviado com solução 25% p/p de HCl, relação sólido-líquido de 1/2 p/p, à temperatura de 105°C, durante 4 horas, em equipamento

de laboratório similar ao mencionado nos exemplos anteriores. O resíduo desta lixiviação, após lavagem, filtração e secagem, foi destinado a uma operação final de separação magnética de alto gradiente e alta intensidade de campo em equipamento idêntico ao descrito nos exemplos anteriores. Como resultado desta operação foram obtidos dois produtos: a fração magnética, de massa igual a 11 g, a qual foi descartada, e a fração não magnética, de massa igual a 301 g. Essa fração não magnética corresponde ao rutilo sintético de interesse para fins do processo aqui detalhado. Observa-se que o emprego de uma operação intermediária de separação densitária, em substituição à separação magnética de alta intensidade para a remoção de impurezas ricas em silicatos, fosfatos secundários e minerais portadores de zircônio, urânio e tório, leva à obtenção de um rutilo sintético com a mesma qualidade dos produtos mostrados nos exemplos precedentes, ou seja, elevada concentração de TiO_2 e baixos teores de contaminantes nocivos ao processo cloreto de obtenção de pigmento de dióxido de titânio.

Tabela 4 - Exemplo 4 – teores (% massa) dos principais constituintes do minério nas diferentes etapas do processo de concentração

| Material | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) |
|-------------------------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|
| Massa, g | 1000 | 667 | 642 | 420 | 312 | 301 |
| TiO_2 | 52,40 | 65,60 | 66,40 | 85,10 | 91,80 | 92,30 |
| Fe(total) | 15,95 | 10,90 | 11,60 | 3,52 | < 1,40 | < 1,40 |
| Al_2O_3 | 5,52 | 2,20 | 2,00 | 0,88 | < 0,15 | < 0,15 |
| CaO | 1,20 | 1,07 | 0,89 | 0,25 | 0,11 | 0,11 |
| BaO | 1,16 | 1,04 | 1,01 | < 0,10 | < 0,10 | < 0,10 |
| SrO | 0,46 | 0,29 | 0,29 | < 0,05 | < 0,05 | < 0,05 |
| P_2O_5 | 5,61 | 4,34 | 4,18 | 3,41 | 0,78 | 0,75 |
| SiO_2 | 1,20 | 0,84 | 0,35 | 0,83 | 0,96 | 0,95 |
| MnO | 0,94 | 0,77 | 0,85 | 0,20 | 0,06 | 0,06 |
| CeO_2 | 1,07 | 0,94 | 0,87 | 0,32 | < 0,08 | < 0,08 |

| | | | | | | |
|--------------------------------|------|------|------|-------|------|------|
| La ₂ O ₃ | 0,45 | 0,40 | 0,42 | 0,10 | 0,04 | 0,04 |
| U (ppm) | 119 | 108 | 106 | > 150 | 58 | 52 |
| Th (ppm) | 441 | 479 | 468 | 199 | 63 | 49 |

(1) - concentrado mecânico

(2) - concentrado após separação magnética de baixa intensidade

(3) - concentrado após separação densitária

(4) - concentrado após a 1ª lixiviação com HCl

(5) - concentrado após a 2ª lixiviação com HCl

(6) – rutilo sintético final.

REIVINDICAÇÕES

1 – PROCESSO DE ENRIQUECIMENTO DE CONCENTRADOS MECÂNICOS DE ANATÁSIO VISANDO A OBTENÇÃO DE RUTILO SINTÉTICO COM BAIXOS TEORES DE TERRAS RARAS E ELEMENTOS RADIOATIVOS, que compreende as operações sequenciais:

- calcinação do concentrado de anatásio, em leito fluidizado ou forno rotativo, em temperatura entre 400 e 550°C, durante faixa de tempo de 15 a 30 minutos, na qual os óxidos hidratados de ferro são convertidos em hematita;
- redução do produto calcinado, em leito fluidizado ou forno rotativo, em temperatura entre 400 e 550°C, durante faixa de tempo de 5 a 30 minutos, utilizando hidrogênio, gás natural ou qualquer redutor sólido a base de carbono, como o coque metalúrgico, carvão vegetal, coque de petróleo, grafite, entre outros, e tendo como resultado a transformação da hematita em magnetita;
- separação magnética de baixa intensidade a seco do produto reduzido, em separadores magnéticos de tambor e imã permanente, campo magnético entre 600 e 800 Gauss, na qual é retirada a fração magnética gerada na etapa de redução;
- separação magnética de alta intensidade a seco do produto não magnético de baixa intensidade, em separadores de tambor ou rolo e imã permanente de terras raras, campo magnético variando de 10000 a 15000 Gauss, extraíndo silicatos, fosfatos secundários, monazita, calzirtita, zirconolita e minerais portadores de urânio e tório;
- lixiviação do produto magnético de alta intensidade em tanques agitados ou colunas de leito fluidizado, com solução de HCl 25% p/p, relação sólido-líquido ½ p/p, temperatura entre 90°C e 107°C, com tempo de residência na lixiviação de 2 (duas) a 4 (quatro) horas, provocando solubilização de impurezas ricas em ferro, alumínio, fosfatos primários, magnésio, bário, cálcio, estrôncio, elementos terras raras, urânio e tório;
- filtragem do produto da lixiviação em filtro de esteira;
- secagem do produto filtrado em secador rotativo ou de leito fluidizado;

- oxidação do produto da secagem, em forno rotativo ou reator de leito fluidizado, em temperatura compreendida entre 1000°C e 1100°C, em presença de uma mistura;
- resfriamento brusco em água ou ar comprimido do produto oxidado, em resfriador de tambor ou imersão em água;
- lixiviação do produto submetido ao choque térmico em tanques sob agitação ou coluna, podendo tal lixiviação ser realizada tanto com solução de ácido clorídrico (HCl) 25,0% p/p, relação sólido-líquido de ½ p/p, temperatura variando de 90°C a 107°C, durante 2 (duas) a 4 (quatro) horas, como com solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 55,0% p/p, relação sólido-líquido de ½ p/p, durante 2 (duas) a 4 (quatro) horas, a temperatura de 135°C;
- filtragem do produto da 2ª lixiviação em filtro de esteira;
- secagem do produto filtrado em secador rotativo ou de leito fluidizado;
- separação magnética de alta intensidade a seco em separadores de tambor ou rolo e imã permanente de terras raras, do produto da 2ª lixiviação, rejeitando-se a fração magnética e recuperando como produto final a fração não magnética, o rutilo sintético,

sendo caracterizado por compreender na etapa de

- oxidação do produto de secagem a presença de uma mistura das seguintes substâncias: sulfatos de metais alcalinos (lítio, sódio e potássio, principalmente), carbonatos de metais alcalinos (lítio, sódio e potássio, principalmente), ácido fosfórico (H₃PO₄) e, eventualmente, cloreto de sódio;
- e a separação magnética de alta intensidade ocorre entre 10000 a 15000 Gauss.

2. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a separação magnética de alta intensidade e alto gradiente de campo seja realizada após a oxidação, rejeitando-se a fração magnética e recuperando a fração não magnética, a qual é encaminhada para uma 2ª lixiviação.

3. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 2, **caracterizado** pelo fato de que a separação de impurezas ricas em ferro, silicatos,

fosfatos secundários, monazita, calzirtita, zirconolita e minerais portadores de urânio e tório em seguida à operação de redução é efetuada mediante a utilização sequencial de operações de separação magnética de baixa intensidade e separação densitária, esta última realizada, por exemplo, em jiges centrífugas.

4. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizado** pelo fato de que a etapa de calcinação é realizada em atmosfera rica em ar ou oxigênio, em temperatura compreendida entre 400 e 550°C, preferencialmente 500°C, durante 5 a 30 minutos, preferencialmente 15 minutos.

5. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizado** pelo fato de que a etapa de oxidação a alta temperatura do produto resultante da 1ª lixiviação se dá em atmosfera rica em ar ou oxigênio, em presença de mistura com 35 a 45 partes em peso de sulfatos de metais alcalinos (lítio, sódio e potássio, principalmente), 35 a 45 partes em peso de carbonatos de metais alcalinos (novamente, lítio, sódio e potássio, principalmente) e 10 a 30 partes em peso de ácido fosfórico (H₃PO₄).

6. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **caracterizado** pelo fato de que a mistura de aditivos inclua de 0 a 10 partes em peso de cloreto de sódio (NaCl).

7. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, **caracterizado** pelo fato de que a mistura de aditivos empregada esteja presente em quantidade equivalente a 5 a 20% da massa de concentrado alimentado nessa etapa, preferencialmente 10 a 15%.

8. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, **caracterizado** pelo fato de que a etapa de oxidação é realizada em faixa de temperatura compreendida entre 900°C e 1200°C, preferencialmente 1000°C a 1100°C.

9. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, **caracterizado** pelo fato de que a etapa de oxidação a alta temperatura da carga de

minério/aditivos é realizada com um tempo de residência de 15 a 120 minutos, preferencialmente de 30 a 60 minutos.

10. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, **caracterizado** pelo fato de que a etapa de lixiviação após a oxidação a alta temperatura é realizada com ácido clorídrico, com solução contendo de 20 a 30% de HCl, preferencialmente 25%, tempo de 2 (duas) a 6 (seis) horas, preferencialmente 4 (quatro) horas, temperatura compreendida entre 90°C e 107°C, preferencialmente 105°C.

11. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, **caracterizado** pelo fato de que a etapa de lixiviação após a oxidação a alta temperatura é realizada com ácido sulfúrico, com solução contendo de 30 a 60% de H₂SO₄, preferencialmente 55 %, tempo de 2 (duas) a 6 (seis) horas, preferencialmente 4 (quatro) horas, temperatura compreendida entre 110°C e 140°C, preferencialmente 135°C.

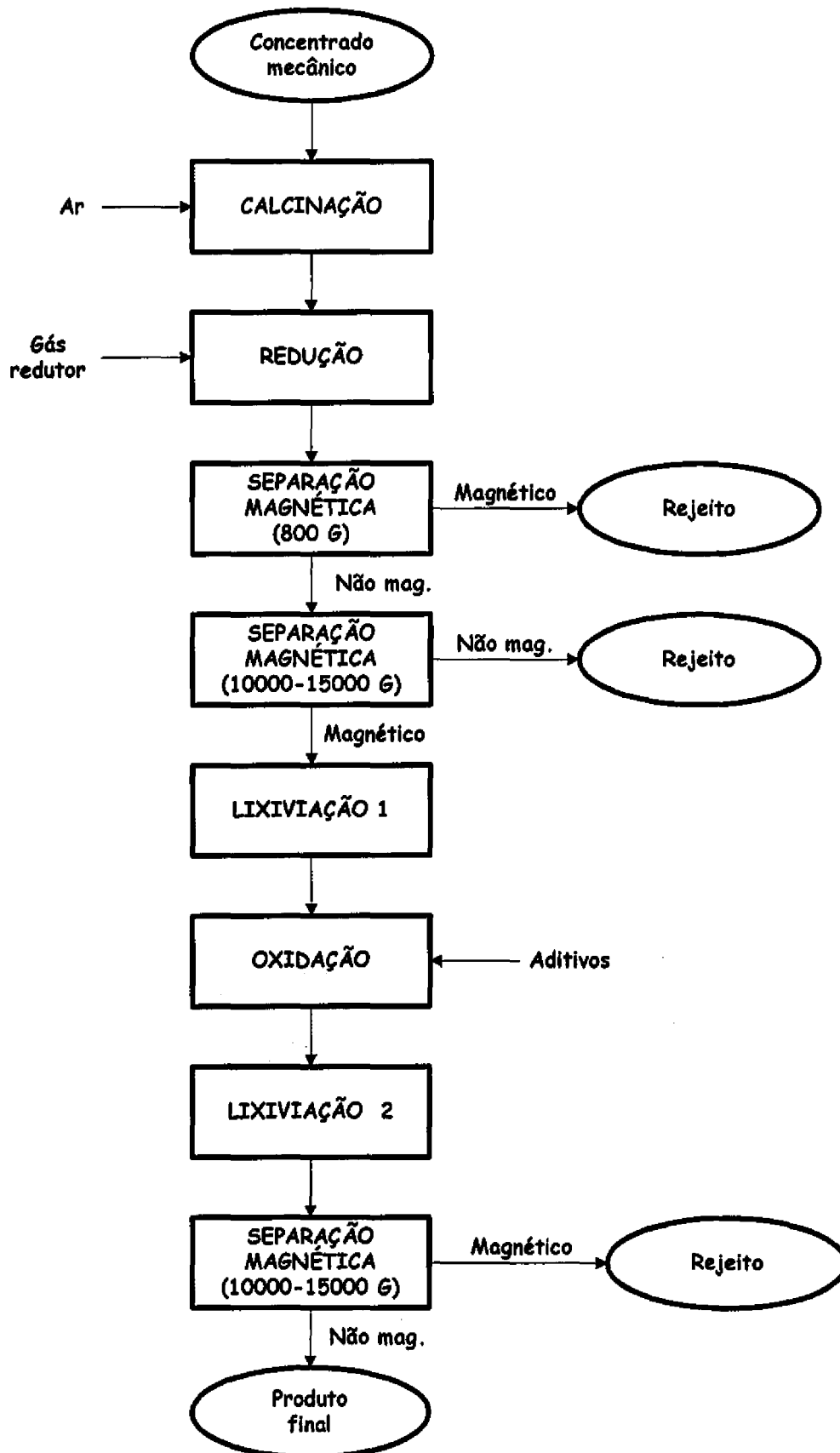


FIGURA 1

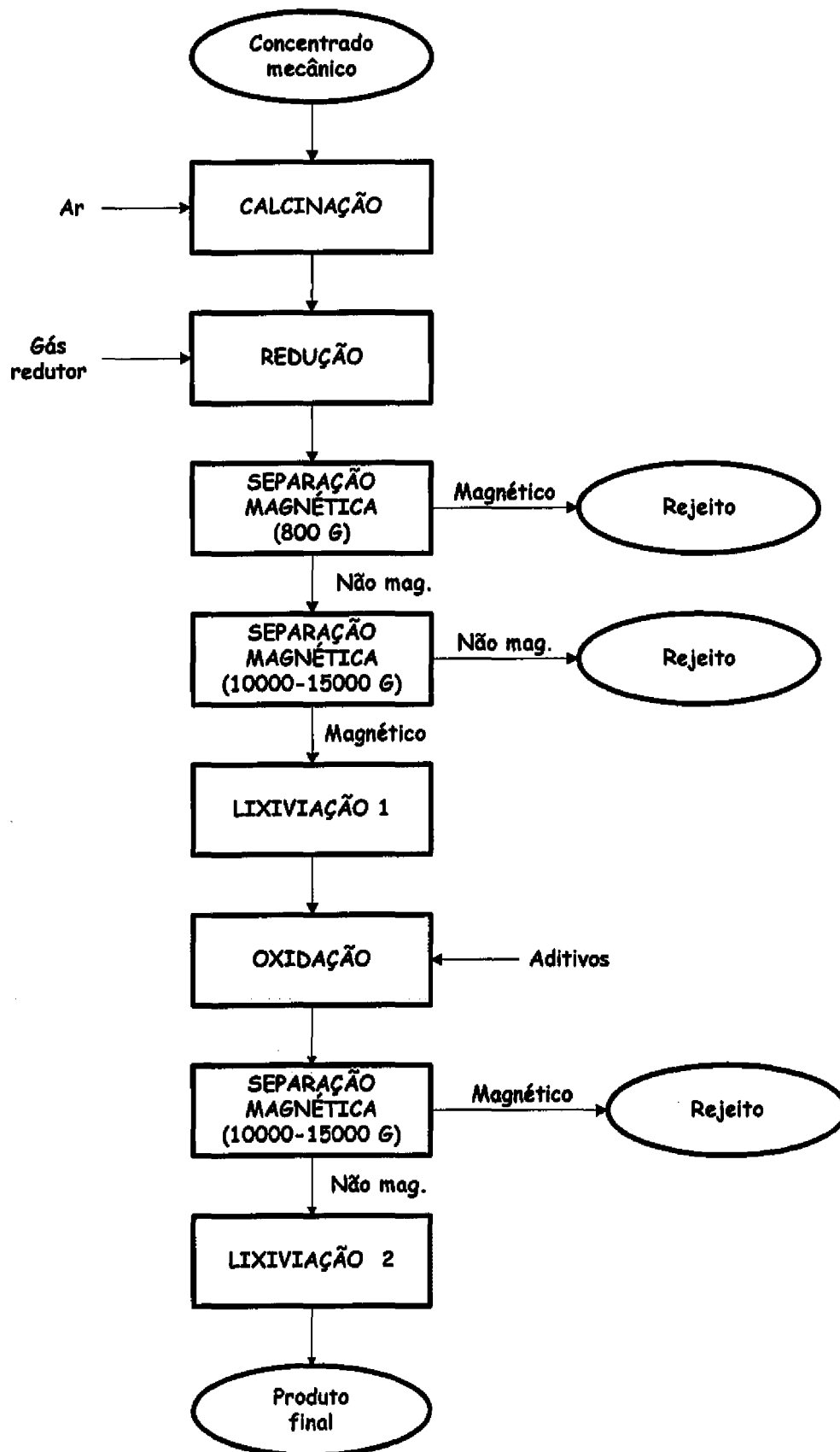


FIGURA 2

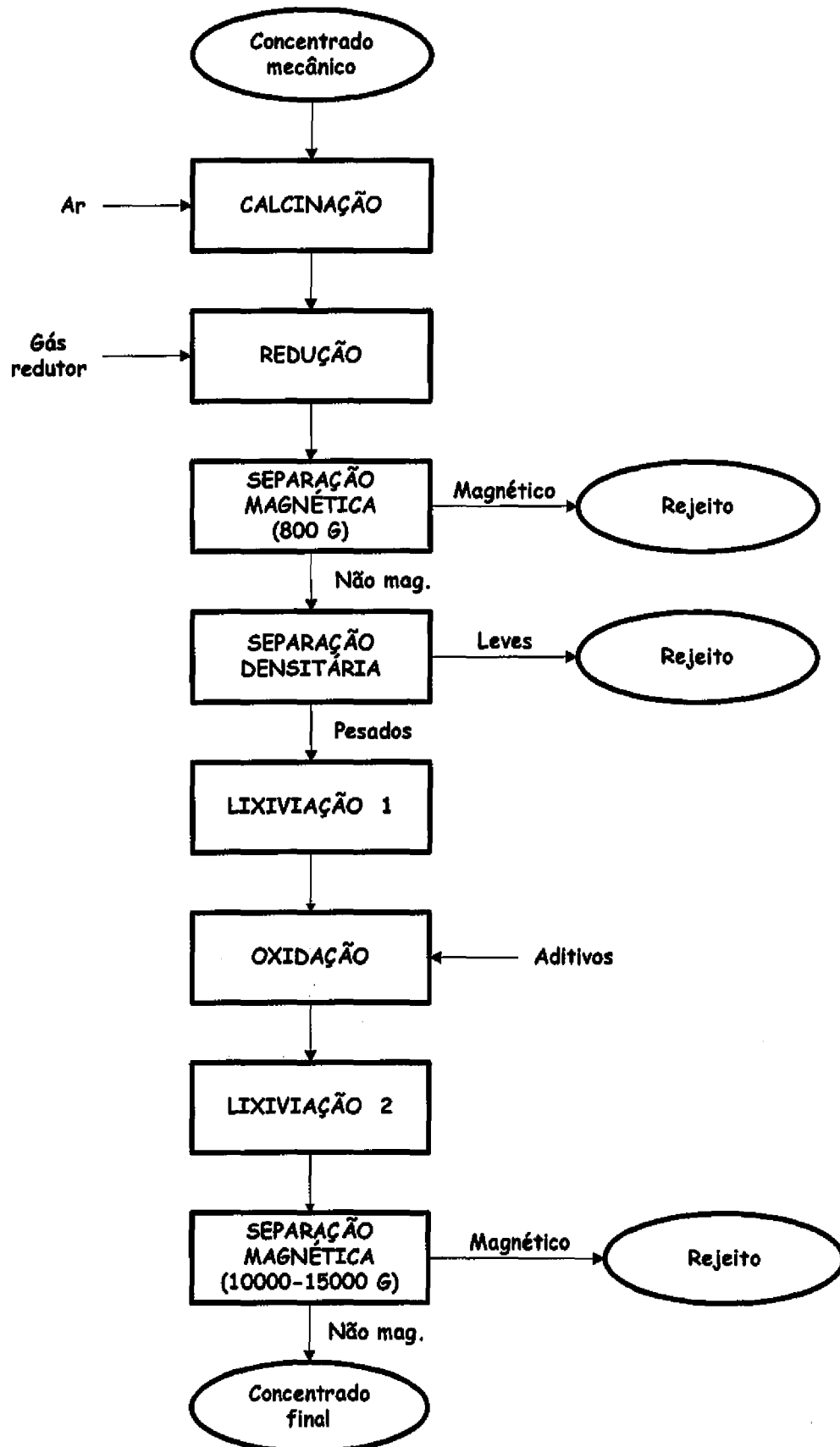


FIGURA 3