

## VIABILIZAÇÃO DA RECUPERAÇÃO DE TITÂNIO METÁLICO DA ESCÓRIA DE ALTO-FORNO PELO PROCESSO HIDROMETALÚRGICO<sup>1</sup>

*Luiz Fernando Godoy Paiva<sup>2</sup>  
Paulo Henrique Nunes Assis<sup>2</sup>  
Ricardo Luiz Perez Teixeira<sup>3</sup>*

### Resumo

Com o crescimento da produção de aço aumentando e conseqüentemente a produção da escória, novos estudos sobre esse subproduto do processo de redução metalúrgica foram desenvolvidos para estudar diferentes meios para utilizá-la e assim evitar seu descarte diretamente na natureza. Após o estudo da escória constatou-se que a sua composição química é baseada em FeO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, TiO<sub>2</sub>, sendo este último (TiO<sub>2</sub>) o foco do trabalho. Este trabalho propõe estudar a viabilidade de recuperar o titânio por lixiviação a partir da escória de alto forno pela separação mineral-minério por meio de dissolução em meio aquoso.

**Palavras-chave:** Alto-forno; Escória; Titânio; Lixiviação.

### ENABLING THE RECOVERY OF TITANIUM METAL OF BLAST FURNACE SLAG BY HYDROMETALLURGICAL PROCESS

### Abstract

With the growth of steel production and thus increasing the production of slag, new studies were developed to study different ways to use it and thus avoid the discard directly in nature. After the study of the slag was found that its chemical composition and based on FeO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, TiO<sub>2</sub>, the latter being (TiO<sub>2</sub>) the focus of the work. Given this scenario, the study suggests to study the feasibility of recovering titanium from blast furnace slag by means of hydrometallurgical processes for separating mineral ore-through dissolution in aqueous media.

**Keywords:** Blast furnace slag; Titanium; Hydrometallurgical process.

<sup>1</sup> *Contribuição técnica ao 68<sup>o</sup> Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

<sup>2</sup> *Estudante de Engenharia Metalúrgica, Universidade do Estado de Minas Gerais, Faculdade de Engenharia/FaEnge, João Monlevade, MG, Brasil.*

<sup>3</sup> *Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Professor e Pesquisador da Faenge-UEMG, João Monlevade, MG, Brasil.*

## 1 INTRODUÇÃO

Na atualidade, o aço é um produto de grande consumo geral, pois possui boas qualidades de rigidez e ductilidade de acordo com a composição para o fim que se irá prestar. Na produção do aço consome-se matéria-prima como minério de ferro, fundentes e carvão vegetal/coque. No alto-forno essas matérias-primas são reduzidas a altas temperaturas apresentado como produto final o gusa e a escória. No canal de corrida do alto-forno, por diferença de densidade o gusa e a escória são separados, a escória como é menos densa permanece na parte superior e o gusa mais denso na parte inferior, então seguem destinações diferentes. Na sequência do processo o gusa segue na cadeira de produção, na sequência é transportado para a aciaria, onde ocorrerá ajuste da composição e refino para retirar a escória remanescente, em seguida é levado para o lingotamento contínuo/convencional no qual será moldado em forma de placas, chapas ou tarugos. A escória é recolhida e transportada para o pátio de escória onde será tratada ou mesmo reutilizada para outros fins, assunto que será comentado mais adiante neste trabalho.

Em média, as siderúrgicas produzem em torno de 600 mil toneladas por ano de escória. Diante dessa situação a escória está sendo cada vez mais estudada, uma vez que deixa de ser eliminada para ao meio ambiente e passa a ter valor agregado já que, observaram que o mesmo pode ser utilizado na indústria civil (tijolos, cimento), como também componente do asfalto ou ainda como refratários que atendam a própria siderurgia.

Observando a composição química da escória, que é composta basicamente de FeO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO e TiO<sub>2</sub>, este último terá destaque para este projeto. Segundo Peixoto,<sup>(1)</sup> o titânio é o nono elemento em abundância na crosta terrestre (0,63 cg/g). Está quase sempre presente em rochas ígneas. Ocorre em minerais como rutilo, ilmenita, titanita (esfeno), anatásio, perovskita etc. e em muitos outros minérios. Os países com as maiores reservas conhecidas de minérios de titânio são, em ordem decrescente: Austrália, África do Sul, Canadá, Noruega e Ucrânia, que juntos são responsáveis por cerca de 86% das reservas conhecidas. O Brasil produz parte do dióxido de titânio que consome, mas importa cerca de 30 % das suas necessidades aparentes.

O dióxido de titânio presente na escória siderúrgica é um ingrediente muito importante e indispensável para algumas indústrias, tais como, tintas, papel, couro, têxteis, produtos farmacêuticos, etc. Esse composto pode ser encontrado em várias fontes minerais. Porém, as mais importantes são as formas ilmenita e rutilo, por apresentarem importância econômica.

Tendo em vista diminuição constante da disponibilidade dos principais minerais de titânio, sabendo-se que o titânio como metal não é encontrado livre na natureza, há uma necessidade de fontes alternativas para a obtenção do dióxido de titânio. Uma dessas fontes pode ser a escória siderúrgica, a qual é um subproduto na produção de aço, apesar das informações disponíveis serem restritas com relação às sugestões para a recuperação de dióxido de titânio.

Diante desse contexto, este trabalho tem como objetivo o reaproveitamento do Titânio que é descartado junto à escória através de processos hidrometalúrgicos, sendo estes lixiviação, precipitação, extração por solvente e eletrorecuperação.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

O estudo realizado nesta pesquisa estabeleceu uma forma de reaproveitamento e destinação adequada da escória de siderurgia pelo método de lixiviação para o reaproveitamento do titânio nele contido. O objetivo é concentrar dióxido de titânio contido na escória, por meio de tratamento hidrometalúrgico e extração da ganga (composta principalmente de óxido de ferro, composto majoritário na composição do resíduo).



Figura 1. Etapas de um processo hidrometalúrgico.<sup>(2)</sup>

A etapa inicial de um processo hidrometalúrgico (Figura 1) é considerada importante, pois a mesma facilita a extração do metal, por exemplo, através da obtenção de uma nova fase mais acessível à dissolução ou pela criação de caminhos para que os reagentes possam penetrar na matriz sólida que contém o metal a ser lixiviado.

A segunda etapa do fluxograma hidrometalúrgico corresponde à lixiviação que consiste na dissolução seletiva de minerais contendo o metal ou metais de interesse, através do contato do sólido (minério ou concentrado) com a fase aquosa contendo ácidos, geralmente o ácido sulfúrico, bases ou agentes complexantes, em determinadas condições de temperatura e pressão. A lixiviação pode ser realizada em leitos estáticos e tanques agitados.<sup>(3)</sup>

Após a etapa de lixiviação, seguem as operações que consistem em separar o sólido do líquido, as quais podem ser: cicloneamento, espessamento e filtração para a obtenção do licor, o qual contém o metal de interesse.

A etapa de tratamento do licor produzido na lixiviação visa à purificação e a concentração da solução que contém o metal dissolvido, até os níveis adequados a etapa seguinte de recuperação. A realização desta etapa pode ser efetuada por precipitação, adsorção em carvão ativado ou em resinas poliméricas de troca iônica e extração por solvente.

A última etapa do fluxograma hidrometalúrgico (Figura 1) tem como objetivo a recuperação do metal, através de processos de precipitação/cristalização ou na forma metálica.

### 3 DISCUSSÃO E RESULTADOS

De um modo geral, o sucesso deste processo de separação está relacionado a vários fatores, entre eles está a escolha do agente lixiviante, o qual deve ser barato, específico, para não dissolver os elementos indesejáveis, solúvel em água e reciclável para não submeter o procedimento de extração do metal a elevados custos.<sup>(4)</sup> Segundo Lewin e Col,<sup>(5)</sup> existem duas grandes categorias de testes de lixiviação: teste de lixiviação de extração e teste de lixiviação com troca do lixiviante (Tabela 1).

**Tabela 1.** Tipos de teste de lixiviação com troca do lixiviante<sup>(2)</sup>

Categoria	Definição
Testes em série	O lixiviado é removido e novo lixiviante é colocado em períodos desejáveis de extração.
Testes onde O lixiviante flui ao redor do resíduo	O lixiviante flui continuamente através de amostras manolíticas por tempo determinado.
Testes onde o lixiviante flui pelo resíduo	O lixiviante é passado continuamente ou intermitentemente pelo meio de um cilindro aberto contendo o material solidificado por várias semanas, ou mesmo anos.
Testes Soxhlet	Equipamentos tipo Soxhlet são usados para ferver, condensar e recircular o lixiviado repetidamente por meio ou ao redor do material.

Como foi mencionado anteriormente, o processo de lixiviação consiste na dissolução do mineral que contém o metal de valor, através de uma solução aquosa do agente lixiviante. Ao se executar uma lixiviação, tem-se como objetivo realizar uma separação que no caso é o titânio.

O ferro e o titânio podem ser recuperados a partir do resíduo de escória por calcinação, de preferência entre 800°C e 1350°C, e fusão do material com um agente de redução carbonáceo em um forno elétrico, obtendo-se ferro fundido, e uma escória contendo substancialmente todo dióxido de titânio. O ferro metálico pode ser separado e a escória é digerida com ácido sulfúrico aquoso, de preferência com pelo menos uma concentração de 60%. Após essa etapa, é obtida uma solução de sulfato de titânio, além de um resíduo insolúvel de sílica.<sup>(6)</sup> Os experimentos realizados por Agatzini-Leonardou<sup>(6)</sup> utilizaram o processo de lixiviação, baseado na extração do elemento titânio com solução de ácido sulfúrico em condições atmosféricas e sem utilizar qualquer tipo de tratamento preliminar.

O processo de enriquecimento de dióxido de titânio na lama vermelha pode ser realizado por lixiviação com ácido clorídrico e posterior calcinação do resíduo lixiviado com carbonato de sódio. Os dados cinéticos da lixiviação dos vários constituintes da lama vermelha foram obtidos experimentalmente usando um reator

agitado. Neste processo de recuperação de  $\text{TiO}_2$ , ocorreu um aumento de 18 % para 36 % na primeira etapa e 76 % após a segunda etapa.

Os processos pirometalúrgicos enfrentam problemas relacionados ao elevado consumo de energia e geração de resíduos sem valor econômico, os processos hidrometalúrgicos ainda são uma promessa para o futuro, apesar das poucas pesquisas realizadas neste campo. No entanto, os processos hidrometalúrgicos podem oferecer uma alternativa interessante para a reciclagem de titânio, se dissolução do ferro for controlada.<sup>(6)</sup>

Segundo Zimmer, a obtenção do óxido de titânio pode ser realizada por um processo de digestão da lama vermelha da metalurgia do alumínio, com ácido sulfúrico concentrado, a fim de produzir sulfatos que podem ser lixiviados com água. Posteriormente, a solução final pode ser aquecida a um  $\text{pH} = 1$  para precipitar o hidrato de óxido de titânio por hidrólise. Experimentos estatisticamente projetados analisaram a recuperação de titânio a partir da lama vermelha, por meio de uma lixiviação utilizando ácido sulfúrico. Os resultados do experimento relataram que cerca de 70% de titânio foi recuperado através da lixiviação com ácido sulfúrico com concentração 8 mol/l, a 90°C.<sup>(6,7)</sup>

Pelo trabalho realizado por Sayan e Bayramoglu,<sup>(7)</sup> objetive-se o modelo otimizado do efeito do ultra-som sobre a lixiviação de  $\text{TiO}_2$  com ácido sulfúrico a partir da lama vermelha. Os rendimentos de lixiviação dos subprodutos  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  também foram estimados a fim de calcular a seletividade da lixiviação do  $\text{TiO}_2$  principal produto, tempo de lixiviação, concentração do ácido e a relação do sólido com o líquido. De acordo com os resultados obtidos, os principais fatores que influenciaram a lixiviação do  $\text{TiO}_2$  foram a concentração do ácido e a temperatura. As outras variáveis tiveram efeitos relativamente pequeno. O uso de ultrassom resultou em um aumento de 20% em comparação a lixiviação e  $\text{TiO}_2$  em condições idênticas, porém sem a utilização do ultrassom.

#### 4 CONCLUSÃO

Os testes de lixiviação desempenham um papel importante na caracterização de resíduos, particularmente em relação à avaliação de seus impactos ambientais reais e potenciais. Eles são utilizados para estimar a estabilidade química dos resíduos quando em contato com soluções aquosas, permitindo assim verificar o grau de mobilização ou de disponibilidade dos constituintes.

Do mesmo modo, eles podem servir para modelar a migração de um contaminante de uma matriz sólida para o meio ambiente em condições reais. Neste caso, os dados poderão ser empregados em análises de risco em relação à destinação final e também para alternativas de transporte<sup>8</sup>. Assim sendo, estes ensaios são utilizados tanto para fins científicos, quando se pretende determinar o comportamento de uma substância em face de fenômenos físico-químicos que ocorrem durante uma percolação, como para caracterizar a periculosidade de um resíduo.

Neste caso, o teste de lixiviação pode ser empregado na classificação de resíduos sólidos desde que os mesmos não estejam perfeitamente caracterizados como resíduos perigosos, segundo as normas adotadas. Geralmente, estes ensaios procuram simular em laboratório os fenômenos de arraste, diluição e de dessorção que ocorrem pela passagem de água através de um resíduo, quando disposto no meio ambiente. O ensaio de lixiviação pode simular a físico-química da solução obtida após a filtração e possibilitar o reaproveitamento do titânio e do ferro presente na escória siderúrgica.

## Agradecimentos

Agradecemos a Faculdade de Engenharia da Universidade do Estado de Minas Gerais pelo apoio a este trabalho e as empresas Magnesita e Ligas Gerais pelo suporte técnico.

## REFERÊNCIAS

- 1 PEIXOTO, E. M. A, TITÂNIO. Disponível em < [qnesc.sbq.org.br/online/qnesc23/a14.pdf](http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc23/a14.pdf) >. Acesso em: 16 de Janeiro, 2013.
- 2 QUARESMA, D. S. Estudo Hidrometalúrgico de Compostos de Titânio Proveniente do Resíduo do Processo Bayer. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para obtenção do Título de Mestre, 2012.
- 3 CIMINELLI, V. S. T. Tendências Tecnológicas em Hidrometalurgia. Im: SEMINÁRIO NACIONAL DE TECNOLOGIA MINERAL - CETEM. 1, 2006.
- 4 HECK, C. H. Metalurgia Extrativa dos Metais Não-Ferrosos. Porto Alegre: UFRGS/DEMET, 2002.
- 5 LEWIN, K.; COL. Leaching tests for assessment of contaminated land. Interim NRA guidance. Almondsbury: National Rivers Authority, p. 39, 1994.
- 6 AGATZINI-LEONARDOU, S.; OUSTADAKIS. P.; TSAKIRIDIS, P. E.; MARKOPOULOS. CH. Tlitanium leaching from red mud by diluted sulfuric acid at atmospheric pressure. Journal of Hazardous Materials, n. 157, p. 579-586, 2008.
- 7 SAYAN, E.; BAYRAMOGLU, M. Statistical modeling and aplinization of ultrasound assisted sulfuric acid leaching of TiO<sub>2</sub> from red mud. Hydrometallurgy. v. 71, p. 397-401, 2004.
- 8 NEDER, L. T. C. Tratamento de Resíduos Industriais Perigosos: Tecnologia de Encapsulamento por complexos Argilominerais - CAMs. São Paulo, 1998. Tese (Doutorado em XXXX) - Faculdade de Saúde Pública, Departamento de saúde Ambiental, Universidade de São Paulo, 1998.