

AVALIAÇÃO TÉCNICA DO USO DE UM CONCENTRADO MAGNETÍCO COM ELEVADO TEOR DE TITÂNIO EM SINTERIZAÇÃO¹

Felipe Viana Pimenta²
Michel Rodrigues Leite³
Valdirene Gonzaga de Resende⁴
Maria Beatriz H. Vieira⁵
Alej Leite Alcântara Domingues⁵

Resumo

O processo industrial de concentração de rochas fosfáticas na região do Triângulo Mineiro gera, como subproduto, uma grande quantidade de *pellet feed* magnetítico de elevado teor de TiO₂. Dentre as alternativas para o aproveitamento deste material está o seu uso em sinterização de minério de ferro. Sabe-se que o TiO₂ pode acentuar a desintegração sob redução (RDI) do sínter, efeito este que pode ser atenuado alterando a sua qualidade química. Neste trabalho, foi realizado um estudo do mercado visando a identificação de clientes com potencial de consumo desse minério em suas plantas de sinterização. Práticas operacionais distintas em relação à qualidade química do sínter foram escolhidas e a introdução do concentrado magnetítico nas misturas de minérios foi avaliada em planta piloto de sinterização. Os casos analisados diferem pelos teores de MgO e SiO₂ e o volume de fase escória do sínter. Esta avaliação mostrou que o efeito do TiO₂ sobre o RDI do sínter foi nulo para elevados teores de SiO₂ e MgO. A caracterização das amostras mostrou que o titânio no sínter está associado preferencialmente às Ca-ferritas e silico-ferritas, o que faz com que sínteres com maior volume de escória e, conseqüentemente, maior formação destas fases, sejam menos propensos ao efeito deletério do TiO₂. Assim, o uso deste concentrado magnetítico é mais indicado para plantas de sinterização que produzam sínteres com alto teor de SiO₂ e MgO e maior volume de fase escória.

Palavras-chave: Concentrado magnetítico; Titânio; Sínter; Sinterização; RDI.

TECHNICAL EVALUATION OF THE USE OF A MAGNETIC CONCENTRATE WITH HIGH TITANIUM CONTENT IN SINTERING

Abstract

The industrial process of phosphate rocks concentration located in the Brazilian region known as Triângulo Mineiro produces a large amount of magnetite pellet feed with high TiO₂ content. Iron ore sintering is an alternative to use this material. It is known that TiO₂ may enhance the reduction disintegration index (RDI) of sinter, but this effect can be attenuated by changing sinter chemical quality. This paper shows a study to identify potential clients for using this ore in sintering. Two clients that operate with different sinter qualities were chosen for sinter pot evaluation considering the use of this iron ore in the mixture. The analyzed cases differ by %SiO₂, %MgO and slag volume of the sinter. The results showed that the effect of TiO₂ on the sinter RDI was insignificant for sinter with high content of SiO₂ and MgO. The characterization of the samples showed that the TiO₂ in the sinter is preferably associated with Ca-ferrites and Silica-ferrites, which indicates that sinter with higher slag volume suffer less with the TiO₂ deleterious effect. Thus, the use of concentrated magnetite iron ore with high titanium is more suitable for sinter plants that produce high SiO₂ and MgO sinter.

Key words: Magnetite concentrate; Titanium; Sinter; Sintering; RDI.

¹ Contribuição técnica ao 43º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 14º Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 1º Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 1 a 4 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Eng. Metalurgista, M.Sc., Engenheiro. Vale, Ferrous Technology Center, Nova Lima, MG, Brasil.

³ Eng. Metalurgista, Engenheiro.. Vale, Ferrous Technology Center, Nova Lima, MG, Brasil.

⁴ Química, Dr.; Química. Vale, Ferrous Technology Center, Nova Lima, MG, Brasil.

⁵ Geólogo, Geólogo. Vale, Ferrous Technology Center, Membro da ABM, Nova Lima, MG, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

O processo industrial de concentração de rochas fosfáticas na região do triângulo mineiro gera como subproduto uma grande quantidade de *pellet feed* magnetítico de baixo teor de ferro e elevado teor de titânio. Para evitar que se torne um passivo ambiental, estudos de rotas de concentração deste subproduto estão sendo desenvolvidos com resultados muito promissores. No entanto, apesar da boa eficiência na concentração do teor de ferro, o teor de TiO_2 do *pellet feed* final permanece ainda em níveis mais elevados.

Dentre as alternativas para o seu aproveitamento está o uso em sinterização de minério de ferro, no entanto o elevado teor de titânio desse minério pode ser um fator limitante em sua utilização na siderurgia. A elevação do teor de TiO_2 no sínter provoca a queda da produtividade da sinterização, redução da resistência física e também resulta em uma deterioração da desintegração sob-redução (RDI) do sínter produto.⁽¹⁻⁵⁾ No entanto, alguns desses problemas podem ser resolvidos aumentando o consumo de combustível da sinterização ou ajustando a qualidade química do sínter.⁽¹⁾

O RDI ocorre a partir da etapa de redução da hematita em magnetita, na qual ocorre uma expansão da rede cristalina que gera tensões internas provocando o aparecimento de trincas no sínter. O processo de propagação de trincas é extremamente complexo. De todas as fases presentes no sínter, a vítrea têm se mostrado a mais fraca.^(5,6)

Estudos mostram que a elevação do teor de titânio no sínter reduz a tenacidade da fase vítrea do sínter, deixando o sínter mais frágil e elevando o RDI.^(5,6) Segundo os autores, o óxido de titânio age como um precipitado na fase vítrea do sínter, modificando as propriedades da mesma.

Desta forma, entende-se que os efeitos do óxido de titânio na resistência física e qualidade metalúrgica do sínter possam ser minimizados através da redução do teor desse óxido na matriz vítrea formada. Sugere-se então que o concentrado magnetítico com elevado teor de titânio tenha um melhor resultado em sínteres com elevado volume de escória.

Este estudo foi conduzido de forma a identificar um potencial mercado consumidor para o concentrado magnetítico de alto teor de titânio, onde os impactos na qualidade do sínter, em especial o RDI, sejam os menores possíveis, utilizando simulações físicas em planta piloto de sinterização e caracterizações mineralógicas do sínter.

2 DESENVOLVIMENTO

Diante deste cenário foi realizado um estudo de mercado visando identificar sinterizações com potencial para utilizar o concentrado magnetítico de alto titânio sem afetar o RDI do sínter. As sinterizações chinesas produzem sínteres com variados teores de sílica. Normalmente estes sínteres estão compreendidos em 4,5 à 7,5% de sílica. Neste trabalho foram escolhidas para estudo duas sinterizações chinesas, sendo uma sinterização com baixo teor de sílica e outra com alto teor (4,7% e 6,5%, respectivamente).

A Tabela 1 mostra a qualidade química do sínteres produzidos nas sinterizações escolhidas, sendo os teores de SiO_2 e MgO os componentes de maior diferença entre eles. De acordo com a literatura espera-se que o óxido de titânio tenha um

efeito menor no RDI do sinter produzido na usina com alto teor de SiO₂, devido à maior diluição deste óxido na matriz de escória do sinter.

Tabela 1. Composição química dos sinteres das 02 usinas escolhidas

Usinas	%SiO ₂ Sinter	%Al ₂ O ₃ Sinter	%FeO Sinter	%MgO Sinter	B2 Sinter
Baixo teor SiO ₂	4,7	1,8	9,0	2,1	2,1
Alto teor SiO ₂	6,5	1,9	9,0	2,7	2,0

Nas duas usinas simuladas o *pellet feed* de alto teor de TiO₂ substituiu um concentrado magnético chinês na mistura de minérios da sinterização. Os demais minérios não foram alterados. A Tabela 2 mostra a composição das misturas de minérios dos casos testados. A participação do *pellet feed* de alto teor de TiO₂ na sinterização foi limitada pela concentração de TiO₂ na escória do alto-forno, sendo neste caso considerado o valor máximo de 1,6%.

Tabela 2. Composição das misturas de minérios (%)

Minérios	Baixo teor SiO ₂		Alto teor SiO ₂	
	Caso 1	Caso 2	Caso 3	Caso 4
	Concentrado magnético Chinês	11	4	21
Concentrado magnético Vale	-	7	-	7
Sinter feed A	24	24	9	9
Sinter feed B	4	4	-	-
Sinter feed C	4	4	20	20
Sinter feed D	5	5	-	-
Sinter feed E	9	9	-	-
Sinter feed F	7	7	-	-
Sinter feed G	15	15	27	27
Sinter feed H	12	12	-	-
Sinter feed I	9	9	23	23

A Tabela 3 mostra as análises químicas e granulométricas dos minérios utilizados. O *pellet feed* Vale, comparado com o concentrado chinês, destaca-se pelo baixo teor de SiO₂+Al₂O₃ e elevado teor de TiO₂. As distribuições granulométricas dos dois concentrados são similares.

Tabela 3. Análise química e granulométrica dos minérios

Minérios	% Fe	% FeO	% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	% P	% Mn	%TiO ₂	PPC	+6,3mm	+1,0mm	-0,15mm
Concentrado magnético Chinês	65,5	28,70	6,83	0,34	0,020	0,02	0,04	2,70	0,0	0,1	95,0
Concentrado magnético Vale	64,6	20,04	0,43	0,19	0,045	0,57	5,67	0,83	0,0	0,1	90,0
Sinter feed A	65,1	0,10	1,68	1,03	0,020	0,69	0,56	1,70	18,0	50,0	18,0
Sinter feed B	64,9	0,90	4,75	0,63	0,040	0,09	0,05	1,70	14,0	45,0	32,0
Sinter feed C	61,3	0,20	5,37	2,22	0,050	0,30	0,08	2,50	18,0	45,0	35,0
Sinter feed D	59,6	0,20	11,30	0,95	0,030	0,22	0,05	1,00	14,0	51,0	26,0
Sinter feed E	58,8	0,20	5,28	1,38	0,040	0,03	0,07	10,10	21,0	62,0	15,5
Sinter feed F	61,7	0,10	3,31	2,13	0,060	0,09	0,10	6,40	9,1	44,3	29,3
Sinter feed G	61,6	0,20	3,68	2,21	0,080	0,23	0,08	5,20	7,0	50,7	25,0
Sinter feed H	62,0	0,20	4,45	2,25	0,080	0,06	0,10	3,70	13,1	50,8	28,9
Sinter feed I	65,3	0,30	3,84	1,29	0,060	0,04	0,07	0,50	1,3	76,2	11,8

Devido à diferença de sílica entre o *pellet feed* Vale e o concentrado Chinês, e sabendo que a sílica exerce um forte impacto no RDI, foi necessário a correção da sílica da mistura a sinterizar com quartzito, de forma a evidenciar apenas o efeito do TiO_2 no RDI do sínter.

Em todos os casos testados foram mantidas as mesmas condições de processo na sinterização piloto, conforme mostrado na Tabela 4. Foi adotada a técnica francesa de simulação na qual a taxa de coque é ajustada para atingir o balanço entre o retorno de sinterização alimentado e produzido. A caracterização do sínter produto foi composta por análise química global, *Shatter Index* (JIS 8711) e índice de RDI (ISO 4696-2). A produtividade e consumo de combustível da sinterização também foram avaliados.

Os sínteres produzidos com o *pellet feed* Vale foram analisados por espectroscopia Mössbauer, difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura, no intuito de revelar como o TiO_2 está associado às fases presentes no sínter e suportar o entendimento do mecanismo pelo qual esse óxido afeta o RDI.

Tabela 4. Condições de teste na sinterização piloto

Condições de teste na sinterização piloto	
Tempo de mistura	2 min
Tempo de granulação	4 min
Altura do leito	550mm
Participação de cal	1,5%/MT
Pressão de ignição	600mmH ₂ O
Pressão e sucção	1500mmH ₂ O
Tempo de ignição	90s
Taxa de retorno interno	30%/MT

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A produtividade da sinterização e o consumo de combustível não foram afetados em ambas as usinas com a substituição do concentrado chinês pelo *pellet feed* Vale, conforme mostrado na Figura 1.

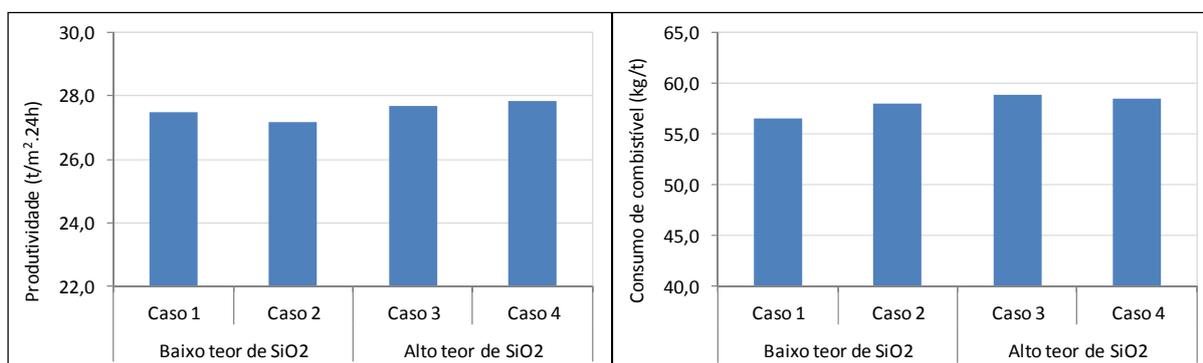


Figura 1. Produtividade e consumo específico de combustível da sinterização piloto.

Como esperado, observou-se uma forte elevação do teor de TiO_2 no sínter ao substituir o concentrado chinês pelo *pellet feed* Vale, conforme pode ser observado na Figura 2.

Em ambos os casos foi observada uma tendência de queda da resistência física do sínter, *Shatter Index*, com a elevação do teor de titânio. Para a usina com baixo teor de SiO₂, o RDI seguiu a tendência esperada de elevação com o aumento do teor de TiO₂ no sínter. Já para a usina com alto teor de SiO₂ o RDI manteve-se estável mesmo com a elevação do teor de TiO₂, conforme mostrado na Figura 3.

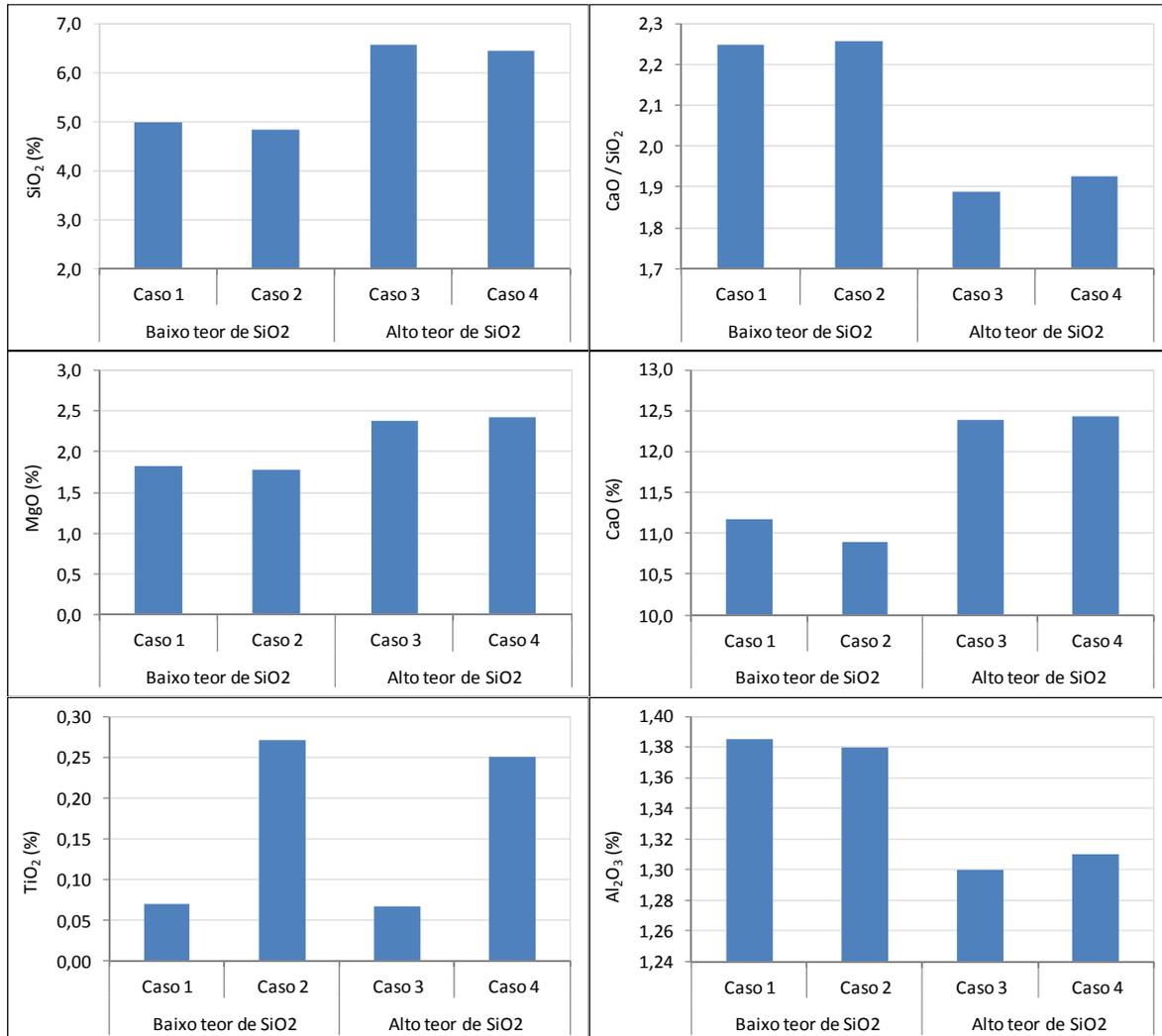


Figura 2. Composição química dos sínteres produzidos.

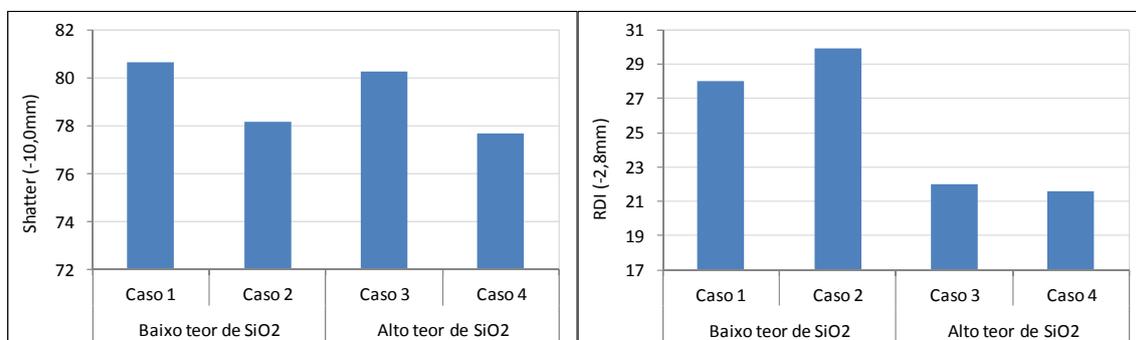


Figura 3. Resistência à queda e RDI dos sínteres produzidos.

As fases ferruginosas identificadas nas amostras, por espectroscopia Mössbauer são: ferritas (Mg-ferrita, Ca-ferrita e silico-ferrita), hematita e magnetita. A presença

de óxidos de Ti como o rutilo (TiO_2) ou ilmenita (FeTiO_3) não foi detectada por difração de raios-X nas amostras analisadas, sugerindo-se então a presença do titânio elementar em outras fases.

A mineralogia final do sínter obtida pela integração dos resultados de espectroscopia Mössbauer, difração de raios-X e microscopia óptica quantitativa por análise de imagem está apresentada na Tabela 5. Quanto a proporção dos constituintes dos sínteres, o que mais os difere é a proporção de silicato, que foi maior para sínteres de baixa SiO_2 , o que é coerente.

Tabela 5. Fases constituintes do sínter (% massa)

Sínter	Hematita	Magnetita	Ferritas	Silicato	Quartzo
Caso1	21	18	49	8	4
Caso2	25	17	44	9	4
Caso3	24	16	46	10	4
Caso4	22	16	45	12	5

O levantamento sistemático da composição microquímica das fases obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com sistema dispersivo de energia (EDS) revelou que o titânio associa-se a determinados tipos de Ca-ferritas e silico-ferritas. Não foi detectada a presença de Ti na estrutura das Mg-ferritas, hematita ou magnetita conforme exemplificado nas Figuras 4 e 5.

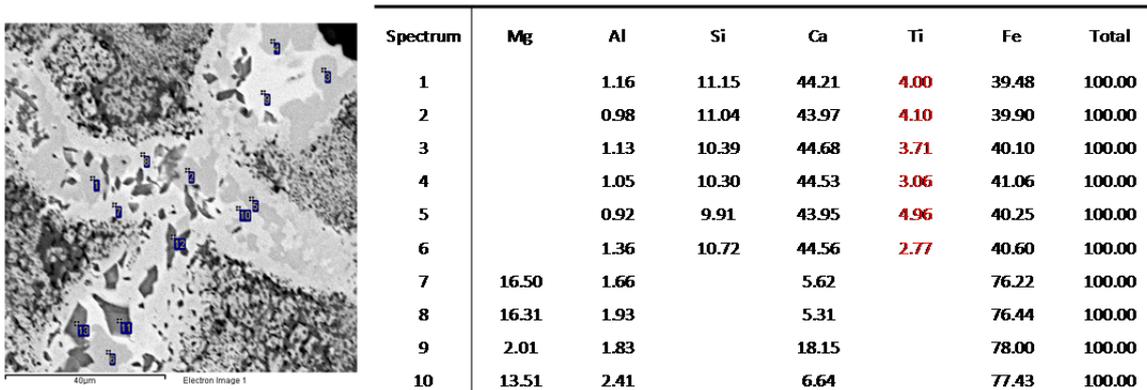


Figura 4. Espectro do sínter do caso 2 por microscopia eletrônica de varredura (% óxido).

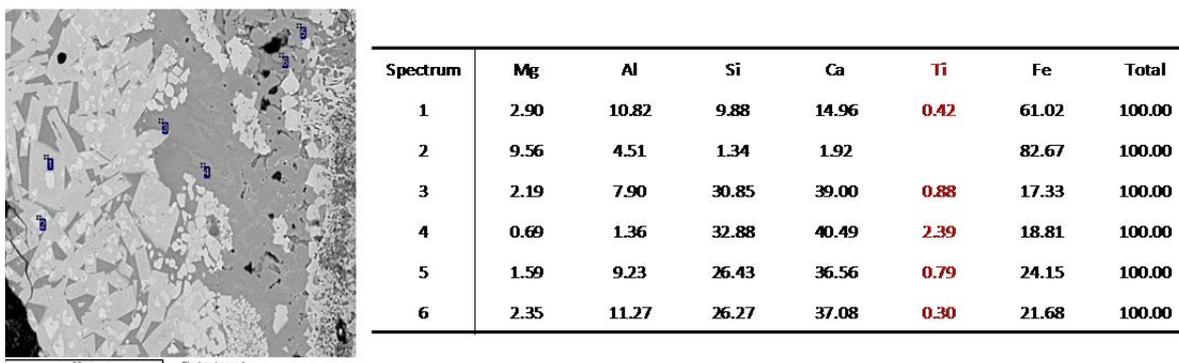


Figura 5. Espectro do sínter do caso 4 por microscopia eletrônica de varredura (% óxido).

A constituição média obtida de cerca de 40 micro-análises em cada sínter indica que houve uma redução significativa do teor de TiO_2 nas fases do Caso 4 tanto para as ferritas como para os silicatos conforme evidenciada na Figura 6.

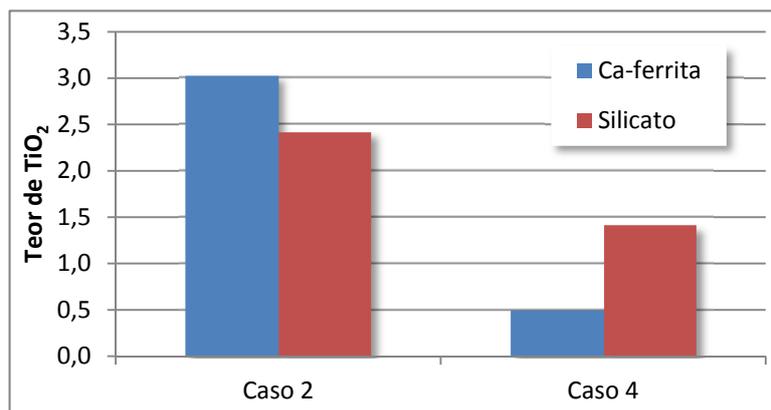


Figura 6. Conteúdo médio de TiO_2 nas principais fases portadoras.

A presença do titânio na fase escorificada do sinter foi preponderante para a diminuição da resistência física do sinter bem como o aumento da desintegração sob-redução deste. O TiO_2 age como um elemento modificador da matriz escorificada tornando-a mais frágil e propensa à propagação de trincas. Em sínteres com maior volume de escória, como o caso da usina com alto teor de SiO_2 , foi percebido uma maior diluição do TiO_2 na matriz escorificada, reduzindo assim o efeito deste óxido no RDI do sinter.

4 CONCLUSÃO

Os impactos da utilização de *pellet feed* magnético de alto TiO_2 em plantas de sinterização de minério de ferro foram investigados em escala piloto considerando-se duas práticas operacionais distintas. Os seguintes resultados foram obtidos no trabalho:

- o efeito do TiO_2 sobre o RDI do sinter com maior volume de escória foi desprezível considerando o percentual de 7% do blend magnético Vale na mistura de minérios. O elevado teor de ganga ($SiO_2 + CaO + MgO$) do sinter foi o fator responsável pela manutenção da qualidade metalúrgica;
- para sínteres com menores volumes de escória a elevação do teor de TiO_2 (de 0,07% para 0,27%) resultou em elevação do RDI (de 28% para 30%).
- a elevação do teor de TiO_2 tendeu a fragilizar o sinter produto, resultando em um menor *Shatter Index*;
- a caracterização das amostras mostrou que o TiO_2 no sinter está associado preferencialmente às Ca-ferritas e silico-ferritas, o que faz com que sínteres com maior volume de escória e, conseqüentemente, maior formação destas fases, sejam menos propensos ao efeito deletério do TiO_2 ; e
- diante do exposto, pode-se concluir que o *pellet feed* Vale de alto TiO_2 pode ser utilizado em misturas a sinterizar com pequeno ou nenhum impacto negativo no RDI do sinter, desde que este apresente uma composição química adequada com maior quantidade de componentes formadores da fase escória.

REFERÊNCIAS

- 1 N. J. Bristow, C.E. Loo. - Sintering properties of iron ore mixes containing titanium. *ISIJ International*, Vol. 32, 1992, N°7, p. 819-828.

- 2 G.T. Rocha, G.M.A. Filho, et alii. - Desenvolvimento de um sinter com alto teor de titânio. *Metalurgia ABM*, 1985, p. 25-28.
- 3 R. Findorak, M. Frohlichova, J. Legemza, F. Bakaj. - Possibilities of application the titanium ore into the sintering mixture. *Act Metallurgica Slovaca*, Vol. 17, 2011, N°3, p. 186-192.
- 4 H.P. Pimenta, V. Seshadri, M.B. Cardoso, A.T. Azevedo. - Influence of Al₂O₃ and TiO₂ on the reduction degradation behavior of sinter and hematite at low temperatures. 6° *International Symposium on Agglomeration*, 1993, p. 332-337.
- 5 C.E. Loo, L. Davis. - Causes of glass fractures in iron ore sinters. *Trans. Instn Min. Metall.* 106, May – August, 1997.
- 6 C.E. Loo, K.T. Wan, V.R. Howes. - Mechanical properties of natural and synthetic mineral phases in sinters having varying reduction degradation indices. *Ironmaking and Steelmaking*, Vol. 15, 1988, N°6, p. 279.