

OBTENÇÃO DE RUTILO SINTÉTICO ATRAVÉS DE PELOTAS AUTO REDUTORAS DE ILMENITA¹

*Ailton Nascimento Silva²
João Pedro Valls Tosetti²
João Batista Ferreira Neto³
Flávio Beneduce Neto³
Cyro Takano⁴
Marcelo Breda Mourão⁴*

Resumo

Os processos de produção de pigmento para a indústria de tintas requerem o uso de fontes ricas em TiO₂. Tem-se desenvolvido nos últimos anos processos de enriquecimento de ilmenita tecnologicamente mais acessíveis e com menor agressividade ao meio ambiente. Um desses processos é composto por duas etapas seqüenciais: Redução carbotérmica no estado sólido e Fusão redutora. Industrialmente, a etapa de redução no estado sólido da ilmenita utiliza pelotas (queimadas) que são reduzidas com redutor carbonoso em forno rotativo. A utilização dessas pelotas acarreta longos tempos de tratamento. Em seguida o produto pré-reduzido é submetido à fusão redutora obtendo-se uma escória enriquecida em TiO₂ e um banho de ferro. Com o objetivo de reduzir o tempo necessário à etapa de redução, realizou-se ensaios de pré-redução substituindo as pelotas convencionais por pelotas auto redutoras de ilmenita. Em seguida o produto reduzido foi fundido em um forno elétrico a arco para obtenção da escória enriquecida. Com base nos resultados, verificou-se que a utilização de pelotas auto redutoras permite uma diminuição significativa no tempo de tratamento, e que a escória obtida tem teores de TiO₂ semelhantes ao produto comercial.

Palavras-chave: Ilmenita; Redução carbotérmica.

SYNTHETIC RUTILE PRODUCTION THROUGH SELF-REDUCING PELLETS OF ILMENITE CONCENTRATE

Abstract

Pigment processes for paint production uses raw materials with high TiO₂ content . It has been tried to develop new raw materials for pigment production based on the enrichment process of ilmenite, technologically attainable and with lower environmental aggression. One of these processes is based on the solid state reduction followed by the smelting of reduced products, to produce titanium slag and pig iron . The solid state reduction step occurs on a rotary kiln where ilmenite concentrate pellets and carbon are fed . This step, however, demands a long time of treatment (about 9 hours at 1100°C). Batch reduction experiments were carried out using self-reducing pellets in order to decrease the time of the reduction step. The reduced pellets were smelted on a laboratory scale electric arc furnace. Self-reduction pellets resulted on a lower reduction time (3 hours at 1100°C) and on a higher TiO₂ content at the final slag.

Key words: Ilmenite; Carbothermic reduction.

¹ *Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ*

² *Membro da ABM, ME, Pesquisador do Laboratório de Metalurgia e Materiais Cerâmicos do IPT.*

³ *Membro da ABM, DE, Pesquisador do Laboratório de Metalurgia e Materiais Cerâmicos do IPT.*

⁴ *Membro da ABM, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica, USP.*

1 INTRODUÇÃO

O Titânio é o nono elemento mais abundante na crosta terrestre sendo que o TiO_2 (Dióxido de Titânio) está presente em uma concentração de 1,06%⁽¹⁾ (em massa). Os principais minerais que contém este elemento são a Ilmenita ($FeTiO_3$), Rutilo, Anatásio, Broquita, Leucóxeno (todos na forma de TiO_2) e a Arizonita ($Fe_2Ti_3O_9$)^(1,2). Atualmente mais de 50% da ilmenita e do TiO_2 extraídos são empregados para a produção de pigmento para a indústria de tintas, plásticos, borrachas, papel e celulose. O restante é utilizado para obtenção de titânio metálico e suas ligas, revestimento de eletrodo para solda e ferro-ligas.⁽¹⁾ Algumas siderúrgicas utilizam a ilmenita em alto forno para proteção do cadinho.

Como as reservas mundiais de Rutilo são limitadas, agravadas pelo fato de que a maior delas, a brasileira, contém teores elevados de Cálcio, fosfatos e elementos radioativos (Urânio e Tório), torna-se difícil e custoso o aproveitamento deste minério.⁽³⁾ Assim, as reservas brasileiras de rutilo são consideradas inviáveis⁽³⁾ economicamente para a produção de pigmento, havendo a necessidade do aproveitamento da ilmenita nos processos onde o rutilo é a matéria-prima.

Industrialmente são utilizados três processos para obtenção de rutilo sintético a partir da ilmenita:⁽¹⁾ (a) separação por lixiviação, (b) fusão redutora e (c) pré-redução/fusão redutora.

A separação por lixiviação é formada por duas etapas: Na primeira a ilmenita é reduzida em estado sólido e em uma etapa posterior o produto é lixiviado para remoção da fase metálica obtendo um produto final enriquecido em Titânio. Essa rota acarreta desvantagens ambientais devido à grande quantidade de efluentes ácidos gerada e o seu descarte.

No processo de fusão redutora, a ilmenita é reduzida diretamente em forno elétrico, obtendo-se uma escória rica em TiO_2 (conhecida como escória Sorel⁽¹⁾). As principais desvantagens são o grande consumo energético e a necessidade de utilização de um forno com desenho diferenciado para reduzir as dificuldades operacionais.

O processo de pré-redução/fusão redutora avaliado nesse estudo é composto por duas etapas. Na primeira a ilmenita é reduzida no estado sólido com um material carbonoso, em seguida o produto é submetido à fusão redutora para elevar o grau de redução e promover a separação entre metal e escória.⁽²⁾

Industrialmente a etapa de pré-redução é realizada em forno rotativo utilizando pelotas de ilmenita (queimadas) e redutor carbonoso (coque, carvão mineral, entre outros). Essas matérias-primas são processadas entre 1100 e 1150°C por aproximadamente 9 horas. Em seguida, o produto passa por uma etapa de fusão em forno elétrico à arco obtendo-se dois produtos: escória enriquecida em TiO_2 e Ferro. O objetivo nesse trabalho é avaliar essa rota de produção de rutilo sintético utilizando pelotas auto redutoras visando reduzir o tempo necessário de pré-redução.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Confeccção de Pelotas Auto Redutoras

Foram confeccionadas pelotas auto redutoras a partir da mistura de concentrado de ilmenita (obtido na região do norte fluminense/RJ), carvão vegetal e bentonita como ligante. As propriedades físico-químicas das matérias-primas estão na Tabela 1. Após mistura e homogeneização dos materiais produziu-se pelotas de diâmetro de 10 a 18mm em disco pelotizador.

Tabela 1. Propriedades Físico-Químicas das matérias-primas utilizadas para confecção de pelotas auto redutoras.

Matéria-prima	Concentração na pelota (%)	Granulometria	propriedades			
			TiO ₂ *	Fe ₂ O ₃ *	SiO ₂ *	Al ₂ O ₃ *
ilmenita	93,55	<100#	60,80	34,40	0,92	0,84
			Cfixo (%)	Cinzas (%)	Voláteis (%)	
carvão vegetal	6,00	<100#	71,00	2,80	20,60	
bentonita	0,45	<100#	---			

* teores determinados por fluorescência de raios-X (% massa)

O teor de carvão vegetal adicionado à pelota foi de 50% (com base no teor de Carbono fixo) da quantidade estequiométrica necessária de Carbono para total conversão dos compostos de ferro em ferro metálico e CO. O objetivo de controlar o grau de metalização foi de produzir o óxido com temperatura “líquidus” em torno de 1700°C para facilitar a operação inicial de fusão.

Em geral utiliza-se cimento portland em pelotas auto redutoras para elevar a resistência, porém para evitar a contaminação mais intensa do produto final (escória de Ti) com SiO₂, CaO e Al₂O₃, utilizou-se bentonita apenas com cura à frio. Nessa condição a resistência à verde das pelotas foi muito inferior ao cimento, porém suficiente para manipulação em escala laboratorial.

2.2 Redução Estado sólido

Para a etapa de redução carbotérmica foi utilizado um forno elétrico (tipo mufla). A carga (acondicionada em uma caixa metálica) contendo 23 kg de pelotas foi tratada a 1100°C por 3 horas. Esse ciclo foi previamente determinado em uma balança termogravimétrica, obtendo-se mais de 90% de perda de massa esperada.

O produto foi caracterizado através de microscopia óptica e eletrônica de varredura.

2.3 Fusão Redutora

Para a fusão do produto pré-reduzido utilizou-se um forno elétrico (monofásico) à arco (30 kVA) com soleira condutora. Junto com as pelotas pré-reduzidas foram adicionadas pequenas porções de carvão vegetal para formar uma atmosfera redutora e, com isso, garantir a separação da fase metálica. Após o vazamento da carga, o produto foi separado em metal e escória e submetidos à análise química (metal), fluorescência de raios-X (FRX) (escória) e microscopia óptica e eletrônica de varredura.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Pré-redução

O ciclo térmico de 1100°C por 3 horas para a pré-redução foi suficiente e produziu uma carga homogênea. Os corpos de prova metalográficos possuem microestruturas coerentes com observações anteriores⁽¹⁾, as partículas são formadas por um óxido enriquecido em TiO₂ com regiões metálicas impregnadas. A Figura 1 ilustra a morfologia geral do produto reduzido. O grau de metalização obtido nesta

etapa foi calculado com base nas análises quantitativas realizadas por “EDS” na região não metalizada das partículas, e estão apresentadas na Tabela 2. Também consta nessa Tabela a análise do concentrado.

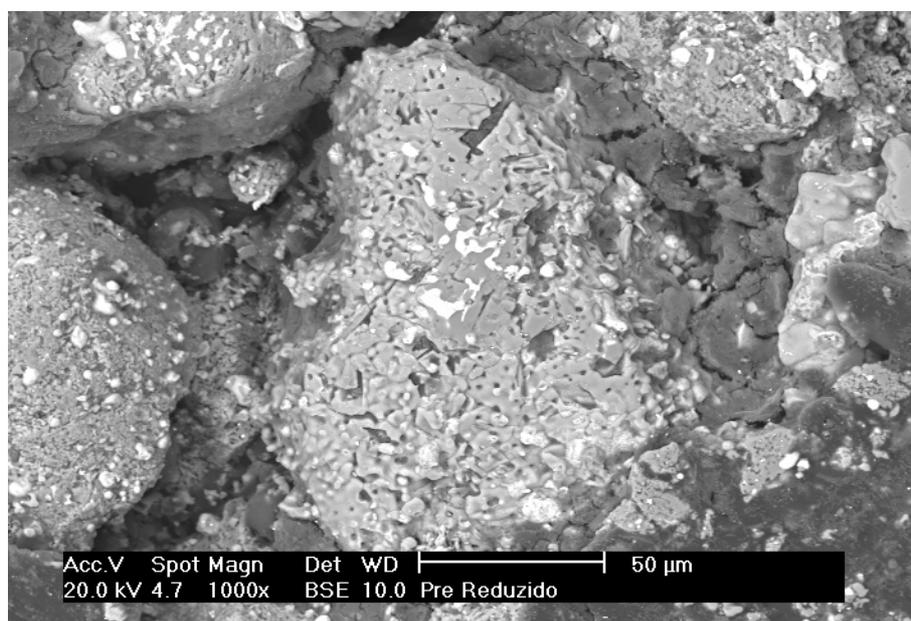


Figura 1. Seção polida da amostra pré reduzida a 1100°Cx3h. Imagem em MEV, Elétrons retroespalhados. Constituintes: fase metálica (branco) e óxido (cinza).

Tabela 2. Resultado das análises quantitativas realizadas por “EDS” na região não metalizada da amostra pré-reduzida e do concentrado (% massa).

	Concentrado	Pré reduzido (região não metalizada)
Ti	38,50	48,47
Fe	27,86	14,93
O*	33,64	36,60

*calculado com base na estequiometria para formação de FeO e TiO₂.

Conforme a Tabela 2, o teor médio de Ferro determinado no concentrado de 28% caiu para 15% na região não metalizada das partículas pré-reduzidas, resultando em um grau de metalização de 46%^a. Esse valor é inferior ao praticado industrialmente, onde para essa etapa foca-se o grau de metalização entre 65% e 75%. O grau de metalização pode ser elevado sem alteração no ciclo térmico, através da adição de redutor em maior quantidade.

3.2 Fusão Redutora

Em geral, o processo de fusão redutora tende a apresentar espumamento da carga devido ao elevado ponto de fusão e viscosidade da escória rica em TiO₂, tornando o processo de fusão lento. No entanto, como a matéria-prima já foi previamente pré-reduzida, não observou-se esse fenômeno durante a etapa de fusão. Percebeu-se apenas uma elevação no ponto de fusão da escória com o decorrer do processo.

^a

$$\%metalização = \frac{teorFe(minério) - teorFe(prodoto)}{teorFe(minério)} \times 100$$

Isso pode ser justificado pelo aumento da temperatura “liquidus” com o aumento do grau de redução. Com base nos valores obtidos na Tabela II estima-se através do diagrama de equilíbrio⁽¹⁾ “FeO”-TiO₂, que a temperatura da linha “liquidus” seja de aproximadamente 1600°C, podendo alcançar 1857°C quando ocorrer a total redução das fases contendo Ferro.

Após a fusão do material e a separação em duas frações, metal e escória, realizou-se a caracterização através de corpos de prova metalográficos, fluorescência de raios-X (para a escória) e análise quantitativa por “EDS”. A Figura 2 ilustra a morfologia da escória enriquecida em Titânio. Observa-se que há um pequeno residual de fase metálica contaminando a escória. Isso pode ser melhorado aumentando o tempo de espera entre o último carregamento e o vazamento, porém, comercialmente é aceitável um teor entre 0,45 e 0,70% de fase metálica residual no óxido.⁽²⁾

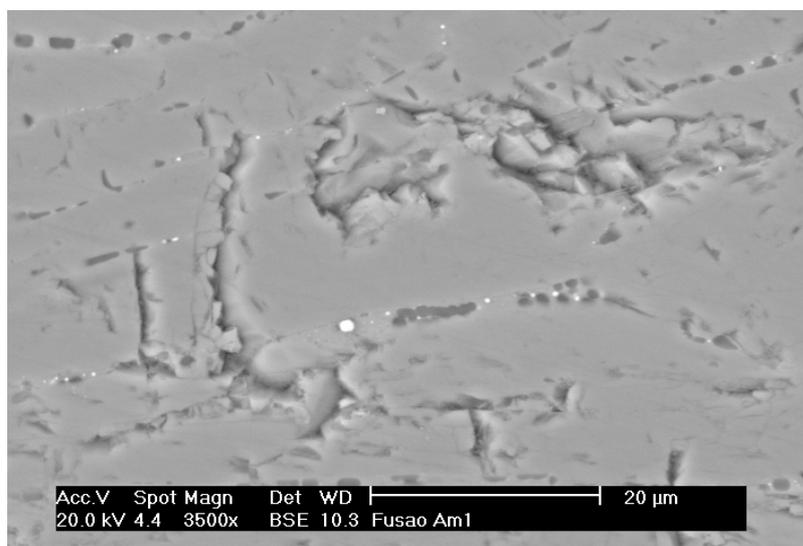


Figura 2. Seção polida da amostra de escória após fusão redutora. Imagens em MEV, elétrons retroespalhados.

A Tabela 3 apresenta os resultados de FRX da amostra de escória enriquecida em TiO₂. Além disso, comparando com o concentrado de ilmenita, verifica-se que houve aumento nos teores de sílica e alumina, em parte devido à utilização de bentonita e em parte devido às cinzas do carvão vegetal. Porém, essas concentrações não são consideradas prejudiciais ao produto.

Tabela 3. Resultados das análises de FRX das amostras de escória e concentrado de ilmenita (% massa).

Composto	Concentrado	escória
TiO ₂	62,97	79,31
FeO	32,06	8,82
MnO	1,41	2,28
SiO ₂	0,95	3,55
Al ₂ O ₃	0,87	1,74
MgO	0,45	0,73
Outros	1,29	3,57

A Figura 3 apresenta a evolução microestrutural e o grau de metalização em função dos processos aplicados à matéria-prima. Observa-se que durante a etapa de fusão redutora houve um grande aumento no grau de redução e que a separação entre as fases foi bastante satisfatória.

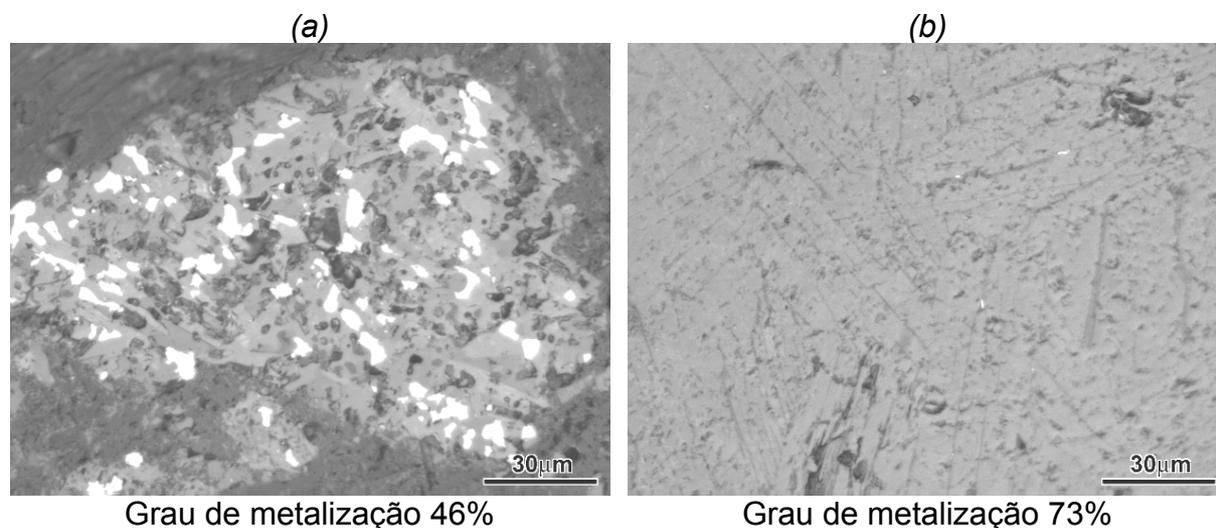


Figura 3. Seção polida das amostras (a) pré-reduzida e (b) após fusão redutora. Imagens em microscópio óptico.

Este aumento no grau de redução pode ser creditado à adição de pequenas quantidades de carvão vegetal, adicionado para proteger o banho contra oxidação e alguma interação com o revestimento do forno a arco, que é constituído de pasta carbonosa (soderberg).

A fase metálica foi submetida à determinação do teor de carbono, enxofre e fósforo. Esses elementos são importantes e devem ser verificados, já que o aproveitamento do metal nesta etapa é imprescindível à viabilidade econômica do processo global. A Tabela 4 apresenta os resultados de análise química da fase metálica. Conforme dados de literatura,⁽¹⁾ ocorreu a incorporação de P e S ao metal, fato que indica a necessidade de um tratamento posterior para elevar a qualidade deste produto principalmente em relação ao fósforo.

Tabela 4. Análise de Carbono, Enxofre e Fósforo da fase metálica obtida após fusão redutora (% massa).

Elemento	Teor (%)
Carbono	2,50
Enxofre	0,012
Fósforo	0,28

Através de um balanço de massa foi verificado que a principal fonte da contaminação de fósforo é o concentrado de ilmenita ($P=360 \text{ ppm}^b$), porém o redutor também contribui com uma parte do fósforo. Para evitar a DeP do metal a alternativa seria a utilização de concentrados e redutores com baixos teores desse elemento.

^b determinado por espectrometria de emissão atômica por plasma

4 COMENTÁRIOS FINAIS

Os resultados gerais obtidos neste estudo foram muito positivos e comprovam a possibilidade de produção de rutilo sintético utilizando concentrado nacional. Porém alguns pontos requerem maior desenvolvimento. Os principais são:

- Aumento da resistência à verde da pelotas. Uma possível linha de atuação seria a adição de cimento portland (cura a frio) porém em teores abaixo do usual (5%) para evitar contaminação excessiva da escória.
- Outro aspecto a ser abordado seria a redução do teor de Ferro na escória através do aumento do grau de metalização durante a etapa de pré-redução, através do aumento da quantidade de redutor.
- Finalmente é importante avaliar o teor de P da ilmenita a ser tratada e avaliar o refino da fase metálica obtido na etapa de fusão.

5 CONCLUSÕES

-Foi possível produzir escória enriquecida em Titânio através da rota de pré-redução no estado sólido seguido de fusão redutora utilizando concentrado de ilmenita nacional;

- A utilização de pelotas auto redutoras, em substituição às pelotas convencionais, reduz significativamente o tempo necessário para a etapa de pré-redução;
- Os teores de Ferro e de partículas metálicas na escória obtida após fusão redutora do pré-reduzido estão em quantidades aceitáveis;
- O metal obtido como sub produto na fusão redutora da ilmenita tratada no presente trabalho necessitaria de uma etapa de refino para remoção de Fósforo e adequá-lo como produto com maior valor comercial;

Agradecimentos

Os autores agradecem ao apoio da FAPESP através do projeto temático 03/02404-0

REFERÊNCIAS

- 1 SILVA, A. N.. "Redução Carbotérmica de Ilmenita". Dissertação de mestrado apresentada à Universidade de São Paulo (EPUSP), 86p, 2003.
- 2 SOLHEIM, J. J.. "The Tyssedal Ilmenite Smelting Process". In: Proceedings of the International Symposium arranged in honour of Terkel Rosenqvist. The Norwegian Institute of Technology, p 177-199, 1988.
- 3 SLANAWAY, K.. A Titanium Pigment Feedstock Overview. Society for Mining, Metallurgy and Exploration, p. 1-6, 1994.
- 4 MACKEY, T. S.. Upgrading Ilmenite into a High-Grade Synthetic Rutile. Journal of Metals, v. 46, n° 4, p. 59-64, 1994.
- 5 MACKEY, T. S.. Alteration and Recovery of Ilmenite and Rutile. Australian Mining, p. 18-44, 1972.
- 6 CHEN, Y.; HWANG, T.; MARSH, M.. Influence of High Energy Ball Milling on Carbothermic Reduction of Ilmenite. Ironmaking and Steelmaking, v. 24, n° 2, p. 144-149, 1997.
- 7 BECHER, R. G.; CANNING, R. G.; GOODHEART, B. A.; UUSNA, S.. A New Process for Upgrading Ilmenitic Mineral Sands. The Australasian Institute Mining and Metallurgy, n° 214, p 21-44, 1965.
- 8 KELLLY, R. M.; ROWSON N. A.. Microwave Reduction of Oxidised Ilmenite Concentrates. Minerals Engineering, v. 8, p. 1427-1438, 1995.
- 9 EL-TAWIL, S. Z.; MORSI, I. M.; FRANCIS, A. A.. Kinetics of Solid-State Reduction of Ilmenite Ore. Canadian Metallurgical Quarterly, v. 32, n° 4, p. 281-288, 1993.