

PROCESSAMENTO DE CONCENTRADOS DE TITANOMAGNETITE: TRANSFORMAÇÕES OCORRENDO NA OXIDAÇÃO E REDUÇÃO PARTE II - REDUÇÃO

Luis Mayor Gonzalez*¹, Manuel Caldeira Coelho²

¹Universidade do Minho. Depart. Eng^a Civil, Campus de Azurém, 4800-058 Guimarães, Portugal

²Laboratório Nacional de Energia e Geologia, Estrada do Paço do Lumiar, 22, Edifício C, 1649-038 Lisboa

*Email: lmgonzalez@mail.telepac.pt

RESUMO

A pré-redução de peletes visa poupar energia e suavizar a operação no forno eléctrico de redução. Simula-se a pre-redução com carvão usando mistura CO/N₂.

Peletes de concentrados de titanomagnetite, a vários níveis de conversão, estudaram-se por DRX e microscopia em secções polidas.

A difracção mostra que há fases que desaparecem (rútilo inicial, pseudobrookite, hematite), intermédias (magnetite, wustite, ulvospinela e ilmenite), e finais (rútilo e ferro metálico). Fases e transformações descrevem-se por diagramas ternários.

A microscopia mostra, na ex-magnetite I, reconstituir-se uma ilmenite com bordos irregulares e ilhas de rútilo e hematite; ferro metálico surge a 30% de conversão, expandindo-se até 60 % por redução da restante wustite e ulvospinela. Ilmenite lamelar e granular (ex-primária), reduzem-se depois, mostrando-se zonada a 70% de conversão.

INTRODUÇÃO

Na sequência da primeira parte da comunicação descrevendo as transformações químicas na oxidação, esta segunda parte analisa as transformações na redução de peletes obtidos a partir de concentrados de titanomagnetite, com oxidação completa, por mistura de CO e N₂.

Num forno rotativo industrial este processo corresponde só a uma parte das transformações químicas de que resulta a formação duma mistura de ilmenite, ferro metálico e rútilo e fases residuais contendo impurezas. Como redutor, introduz-se carvão em mistura com os peletes. As reacções de redução entre óxidos e redutor ocorrem no leito do forno, através da fase gasosa que os rodeia. A redução do óxido por CO forma CO₂, que reage com o carvão dando CO. O excesso de CO formado escoar-se para a câmara sobre o leito, por onde segue, em contracorrente com os sólidos, para a saída; nesta câmara estão colocados a espaços injectores de ar para queima parcial dos gases, ajustada conforme as necessidades, gerando calor para manter a temperatura do forno.

Com os restos de carvão desvolatilizado e cinzas, os peletes pré-reduzidos alimentam o forno eléctrico de fusão onde reagem, e donde no caso mais geral, se separam, no estado líquido, uma gusa e uma escória titanada e outra vanadífera

A pre-redução tem como efeitos diminuir o consumo de energia no forno eléctrico e, baixando a pressão de oxigénio do material, suavizar a operação do mesmo forno.

Assim a redução de peletes com mistura de CO e N₂ simula apenas a parte dos processos no interior do forno que envolve os peletes, já que o CO₂ formado é reciclado pela transformação em CO por reacção com carvão, mantendo-se assim adequadamente baixa a pressão de O₂.

Nesta comunicação não se descreve a reacção com carvão, mas apenas o que se passa com os peletes, por ser mais complexa e difícil de modelar.

A compreensão global deste processo é necessária para qualquer estudo do processo no interior do forno, para fins de interpretação, simulação ou dimensionamento.

Reacções

As fases existentes e as suas inter-relações são explicadas pelo diagrama a 950°C, figura 1, adaptado de Borowiec e Rosenqvist (1981).

Os grãos de magnetite e ilmenite primárias, após total oxidação, correspondem aos pontos M e I, respectivamente.

As linhas mostram o percurso seguido, em equilíbrio, na redução de todas as fases presentes.

Note-se que a linha “FeO”-TiO₂ (a tracejado) divide o diagrama em 2 partes, a superior de formas oxidadas, com Fe(III), e a inferior de formas reduzidas, com ocorrência de Fe⁰, cruzando a zona “FeO” e as linhas bifásicas perto da ulvospinela e ilmenite.

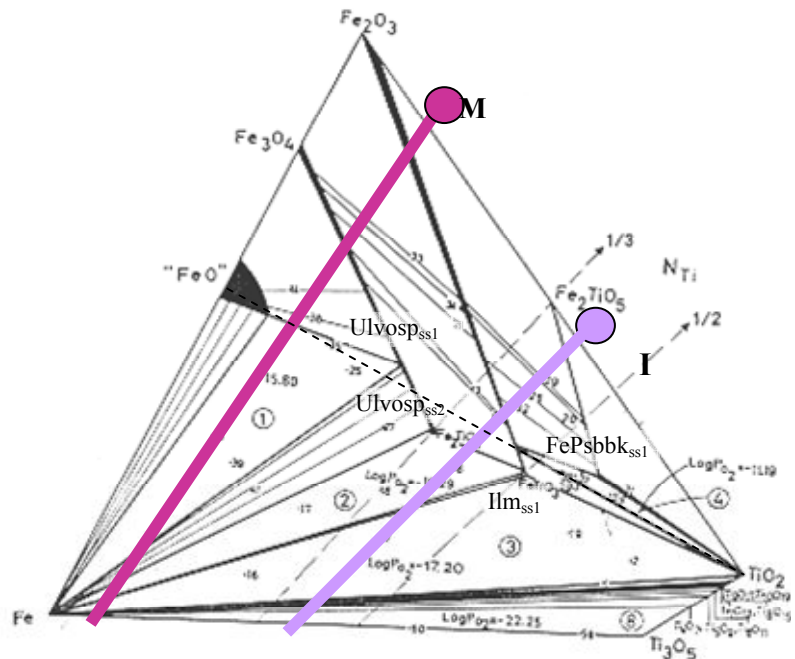
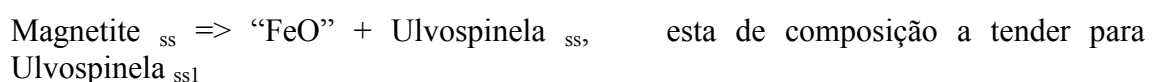
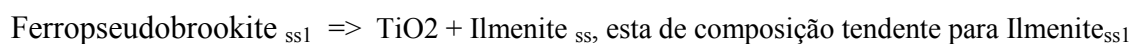


Figura 1 Diagrama de Equilíbrio a 950°C, sistema Fe-TiO₂-Fe₂O₃, indicando fases presentes em concentrados de titanomagnetite e pós-síves transformações. [Borowiec e Rosenqvist (1981)]

Na parte superior dominam regiões bifásicas, onde as transformações, se levadas até ao equilíbrio, se dão por variação da composição e proporção das fases extremas (magnetite e ulvospinela_{ss2} nos grãos da ex-magnetite I e, nos grãos de ex-ilmenite I, ilmenite e hematite, pseudobrookite e ferropseudobrookite, com dissociação desta em ilmenite e rútilo com o progresso da redução, dissociação que ocorre entre soluções sólidas com composição fixa).

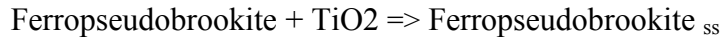
As reacções ocorrendo são, pois:

Nos grãos de ex-magnetite I,

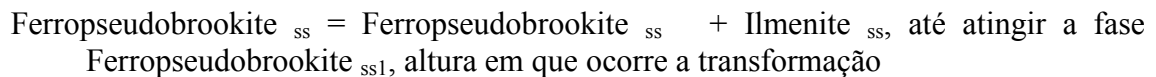


No fim desta etapa, segundo o diagrama, deveriam existir “FeO_{ss}”, Ulvospinela_{ss1}, Ilmenite_{ss1} e algum rútilo. Na realidade, a formação de pseudobrookite não foi quantitativa, pelo que existe em parte dissociada como rútilo e hematite (esta acumulando elementos irreduzíveis como Mg).

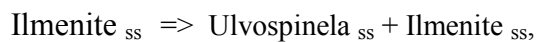
Nos grãos de ex –ilmenite I



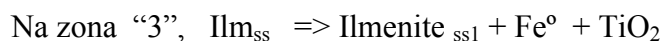
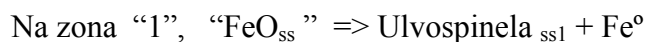
da Ferropseudobrookite separa-se uma fase romboédrica cada vez mais rica em ilmenite



a partir deste ponto, da ilmenite_{ss} separa-se uma fase de espinela_{ss}, gradualmente mais rica em ulvospinela_{ss}, removendo o excesso de ferro da ilmenite sólida



A segunda parte do diagrama é dominada por regiões ternárias, onde as reacções ocorrem entre soluções sólidas com composição fixa, que podem ser descritas como reacções seguintes:



Este sistema ternário é uma aproximação do sistema real, com outros elementos, nomeadamente Mg e Mn, cuja influência, segundo Borowiec tende a estabilizar as fases ortorrômbicas. A correspondência entre modelo químico e a realidade deve comprovar-se experimentalmente.

Outro factor de diferença em relação resultados experimentais é a lentidão com que algumas reacções ocorrem, e que pode levar a que os seus produtos não se cheguem a formar durante o período dos ensaios em estudo.

EXPERIMENTAL

A presença das fases e reacções previstas pelo digrama ternário foi procurada por ensaios sequenciais, com redução parcial com mistura de CO + N₂, interrompendo a reacção por passagem para atmosfera neutra ao se atingirem certos níveis de conversão.

Estes níveis foram estabelecidos pela análise de curvas de conversão em muitos ensaios de reducibilidade, pesquisando pontos com máximos na segunda e terceira derivadas da curva de conversão (pontos de inflexão e pontos de curvatura máxima ou mínima-zonas aproximadamente lineares-) e pela interpretação do significado desses pontos em termos estequiométricos..

A 5 %, procurou-se observar a recombinação do rútilo com pseudobrookite e hematite, e o início da formação de magnetite

A 15% o início da conversão de magnetite,

A 30-33%, o fim da conversão da magnetite e de todas as fases com Fe(III) (valor teórico é 33%, mas observa-se mais cedo por haver sobreposição com o início das reacções seguintes.

A 50%, fim da redução da ulvospinela

A 60%, início da redução de wustite

A 70% fim da redução da wustite e início da da ilmenite

As amostras assim preparadas foram processadas como no estudo de oxidação do pelete, amostrando-as para DRX (3 posições radiais) e preparando secções polidas para microscopia.

As amostras foram irradiadas num difractómetro RIGAKU, modelo D/MAX III C, com monocromador de grafite, usando radiação $\text{CuK}\alpha$, a 45 kV, e 20 mA.

A observação foi feita num microscópio Zeiss Axiovert 200 (M-7), com câmara digital e “software” para aquisição e processamento de imagem Axovision 4, e num microscópio electrónico de varrimento (“Field Emission Gun”).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Observação por DRX

A parte mais interessante dos difractogramas é representada na figura 2, em distâncias reticulares de 2 a 3.8 Å, ampliado parte na figura 2A. As amostras são referenciadas pela percentagem média de conversão e pela posição radial (central, intermédia ou periférica).

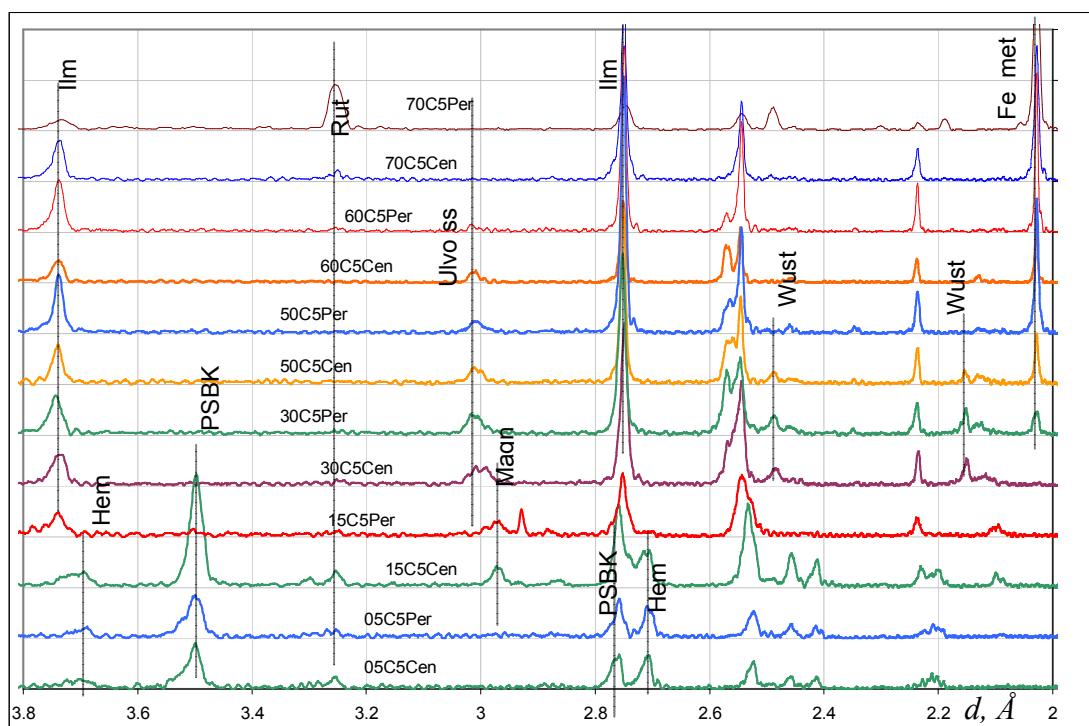


Figura 2 Difractogramas evidenciando as transformações ocorridas, representação de distâncias interplanares, d , em Å, para melhor visualizar a separação entre picos

As transformações progridem com o nível global de conversão e a posição radial, de modo crescente para cada um destes factores (para variação simultânea o resultado é menos claro).

Para maior clareza de exposição as fases são referidas apenas por um pico característico; a presença de outros picos em número suficiente foi, porém, sempre confirmada nas amostras, tanto por pesquisa automática como manualmente. Uma representação da faixa entre 2.4 e 2.6 Å evidencia a evolução das fases.

O desaparecimento de pseudobrookite, rútilo inicial e hematite podem ser visualizados a, respectivamente, 3.49Å, 3.25Å e 2.70 Å na transição de 5 para 15 %, com aparecimento de magnetite (2.53 e 2.96Å) e ilmenite (3.74 e 2.544 Å). Notar a amostra Central a 15%, ao nível da Periférica a 5%. Na figura 2A, a PSBK estão a 2.458 e 2.451 Å e 2.407 Å.

A 30 % a ilmenite afirma-se e são visíveis dois picos para uma ulvospinela mais pura (3.02 e 2.573Å) e em solução com magnetite (ca 3.00Å), último resíduo das fases contendo Fe(III), com aparecimento da wustite (2.14 e 2.47Å). O aparecimento de Fe^o (2.027Å) sem re-aparecimento de rútilo (3.25Å) indica que se deve aos grãos de ex-magnetite I, por redução da wustite_{ss} e ulvospinela_{ss}.

A 50% a tendência mantém-se, com a consolidação e gradual desaparecimento da ulvospinela a 3.02Å e aumento da ilmenite a 3.74Å e Fe^o a 2.027Å.

A 60 % manteve-se a tendência anterior e completa-se o desaparecimento da ulvospinela, sendo o espectro da periferia o mais simples, praticamente só com Fe^o e ilmenite (um pequeno pico de ulvospinela residual poderá estar visível a 2.57Å)

A 70%, a amostra central mostra-se quase igual, apenas desaparecendo a fase residual e formando-se rútilo, a 3.25, 2.49 e 2.19 Å, tendência que se afirma na amostra periférica, com evidente formação de rútilo e muito menor e mais difuso pico de ilmenite a 3.74 Å.

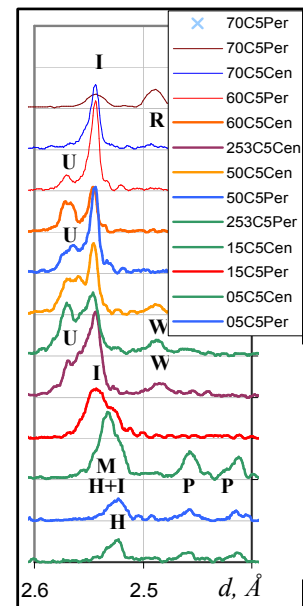


Figura 2A. Evolução por DRX dos teores de Pseudobrookite, Rútilo, Hematite, Magnetite, Ulvospinela, Wustite e Ilmenite (iniciais marcam picos). Fotos e figuras em Gonzalez 2005

Observação ao microscópio

A redução inicial de pseudobrookite é evidenciada por remoção do rútilo, e envolve alguma hematite.

No cozimento dos peletes, a ilmenite oxidara-se a hematite e escamas de rútilo tão finas que só se distinguem a grande ampliação, no seio da ex-ilmenite I ou das lamelas II (figura 3).

O seu pequeno tamanho e a posição junto das ex-lamelas mascara, ao microscópio óptico e baixas ampliações, as mudanças de estrutura durante a oxidação, parecendo que as lamelas de

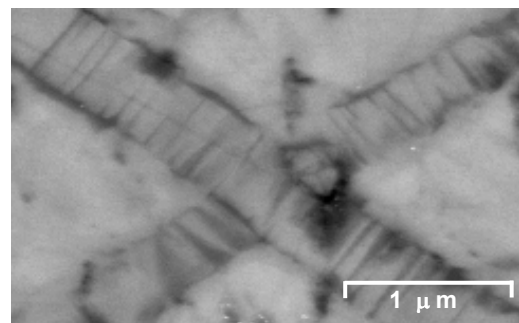


Figura 3 Escamas de rútilo em ex-lamelas, de ilmenite II do pelete inicial

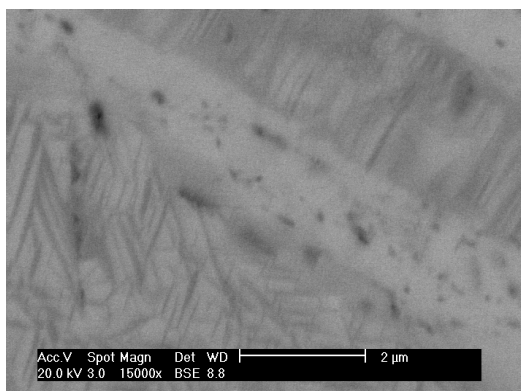


Figura 4 Escamas de rútilo em lamelas e interior, a 15 % de conversão

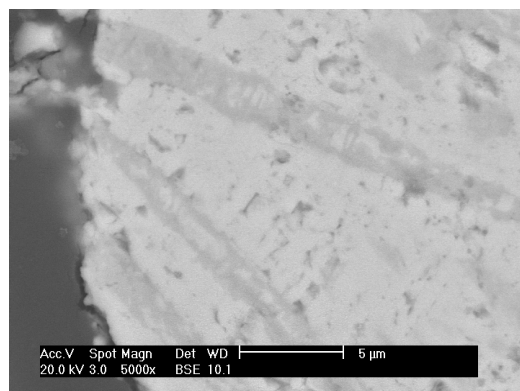


Figura 5 Recombinação de rútilo, em lamelas; bordos irregulares, 5% conversão

ilmenite se mantêm, embora a DRX indique a presença de rútilo. As escamas dispõem-se mais organizadamente no caso das lamelas.

A reacção de reabsorção do rútilo, com pseudobrookite ou hematite deve ocorrer rapidamente por causa da pequena dimensão das escamas. A ilmenite reconstitui-se em torno destas escamas, mas aglomera-se sem a morfologia regular imposta por uma estrutura cristalina pré-existente, como aquando da formação por exsolução, muito mais lentamente, na constituição do minério; o resultado é uma aglomeração não uniforme, de bordos irregulares (figuras 4 e 5), com restos de fases reagentes, isoladas do outro reagente pela própria ilmenite recém formada, visíveis como ilhas, de rútilo ou óxidos de ferro (figuras 6 e 7), e que podem

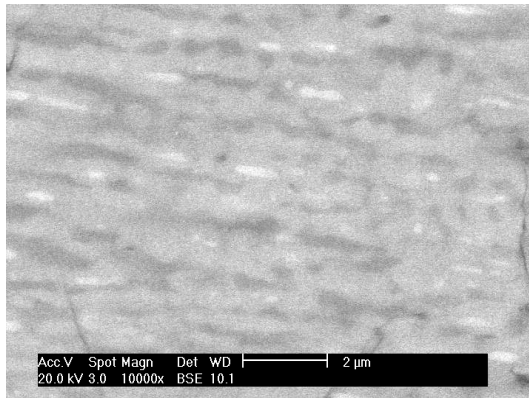


Figura 6 Ilhas de rútilo e de hematite, a 5 % de conversão

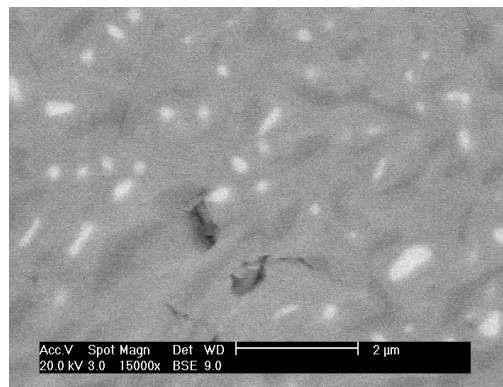


Figura 7 Ilhas de hematite e rútilo a 15% de conversão

constituir pontos de nucleação preferencial no futuro. Vestígios de escamas de rútilo são encontrados até 15% de conversão global (figura 4; também visível no difractograma da amostra Central 15%).

A redução de hematite a magnetite e wustite/ulvospinela é mais difícil de seguir por microscopia, sem contrastação; ocorre nos grãos de ex-magnetite I, no meio das “faixas” de ilmenite reintegrada; apenas se nota o alargamento faixas e um estreitamento das zonas entre estas. A DRX permite como já vimos, comprovar a sua presença, embora não as localizando.

A ilmenite está reconstituída na ex-ilmenite I por completo a 30% de conversão (ver figura 8), mas não é uniforme; tem mais Fe na periferia e, no interior, manchas em vez das ilhas iniciais.

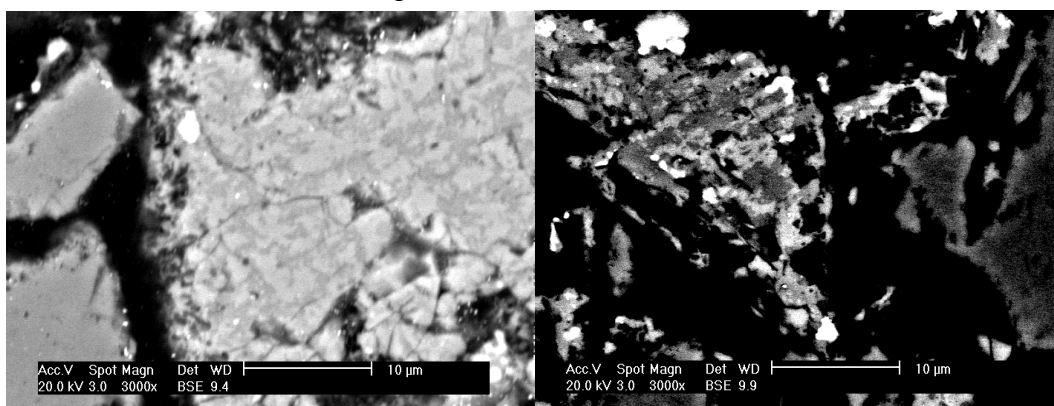


Figura 8 Grãos de ilmenite reconstituída, menos uniforme, em ex-magnetite I, a 30% de conversão. Início de formação de Fe metálico

Na ex-magnetite I, na massa de wustite e ulvospinela, entre as lamelas de ilmenite reconstituída, de bordos irregulares, surge Fe^0 , visível só nos grãos da periferia do pelete.

Redução de wustite/ulvospinela

Até 50% de conversão, o Fe^0 alastra no seio dos grãos de ex-magnetite I (ver figura 9), enquanto a ulvospinela diminui e aumenta a ilmenite; não se nota redução da ilmenite, em que surgem mais manchas, provavelmente por reagrupamento de ilhas; a periferia mantém-se mais rica em Fe.

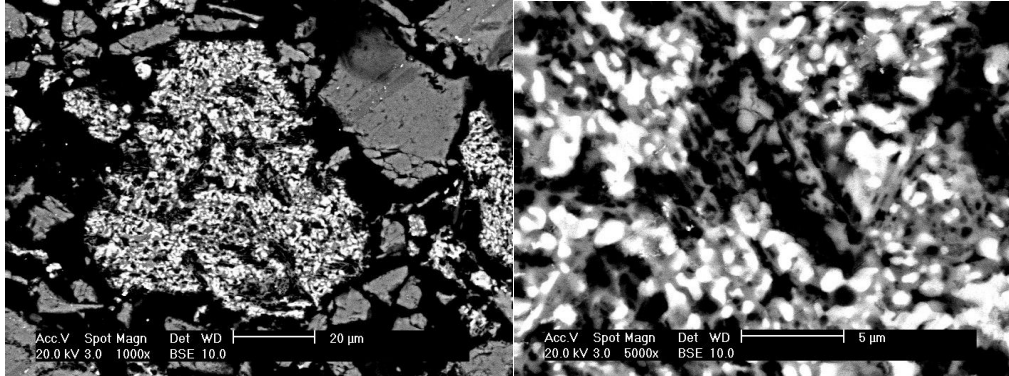


Figura 9 Grãos de ilmenite reconstituída, menos uniforme, ainda por reagir, e ex-magnetite I, com muito mais Fe^0 . 50% de conversão

A 60% de conversão global (figura 10) está praticamente completa a redução de wustite e ulvospinela. Apenas subsiste em fases residuais enriquecidas com impurezas e menor actividade do óxido. Observam-se grãos de Fe^0 , praticamente a delinear lamelas, agora já só de ilmenite, a que se terá adicionado a ilmenite formada nesta etapa, a partir da ulvospinela (ver diagrama, figura 1).

Na periferia, surgem os primeiros grãos de Fe metálico na ilmenite (figura 11). O seu carácter por vezes alinhado, atravessando o grão, sugere tratar-se de faixas mais ricas em Fe, com possível origem nas exsoluções lamelares de hematite dos concentrados.

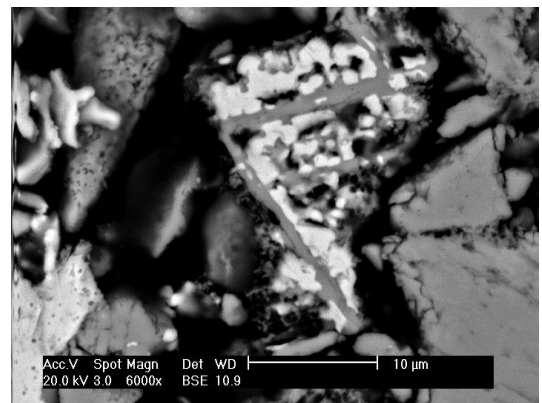


Figura 10 Ex-magnetite I, 60% de conversão

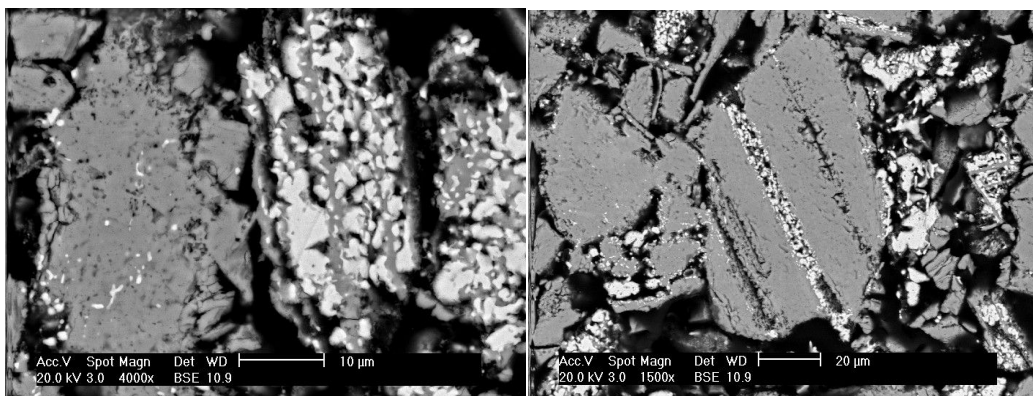


Figura 11 Grãos de ex-magnetite I, extensamente reduzidos e de ex-ilmenite I, em início de redução, em zonas mais ricas em Fe. Conversão a 60%

Redução de ilmenite

A 70%, a ilmenite já mostra redução, mas, tendo começado a reagir em último lugar, apresenta-se em menor extensão.

Na periferia (figura 12), a redução é mais avançada e os grãos de ex-ilmenite I são fortemente zonados, com Fe⁰(branco) no exterior, rodeando rútilo (cinza escuro) e um núcleo não reagido

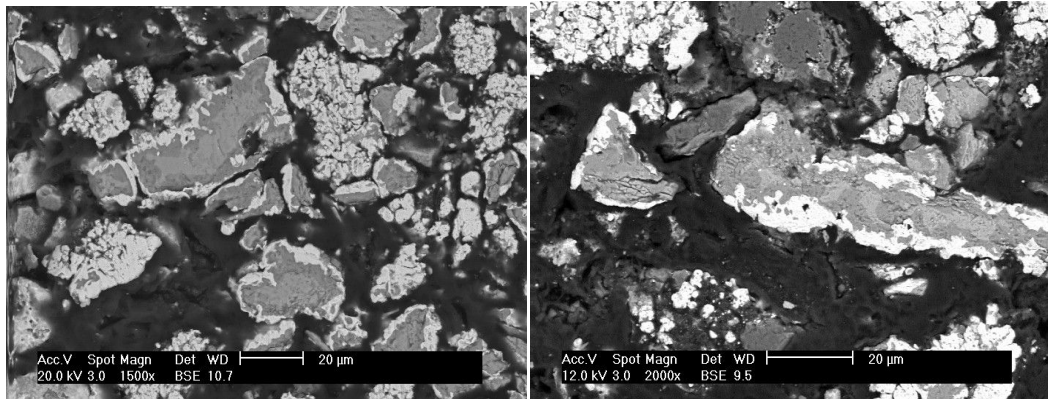


Figura 12 Ex-magnetite I, e ex-ilmenite I (zonada), a 70% de conversão. À direita, grão com núcleo dividido no progresso da reacção. Fases: Fe⁰, rútilo e ilmenite residual

de ilmenite residual (cinza claro), onde se concentram elementos irredutíveis (Mg e Mn). Se o grão é alongado, o núcleo pode apresentar-se fragmentado em vários, distribuídos ao longo do comprimento, como mostra a figura 12 à direita.

Esta dupla camada de produtos quase puros (ver figuras 13 e 14), perfeitamente organizada, rodeia o que parecem ser os restos da ilmenite em reacção, como sugere o teor de Mg e Mn mais elevados nos núcleos rodeados por Fe⁰ e rútilo. Esta estrutura foi explicada pela difusão

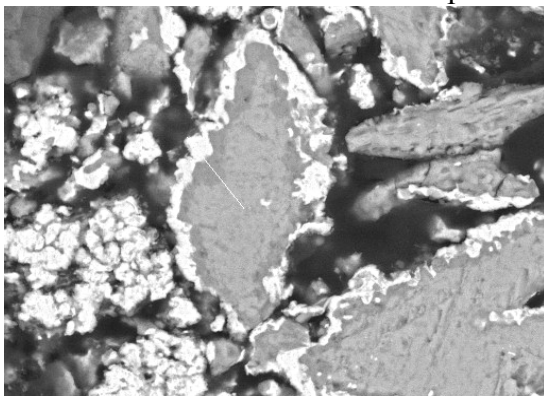


Figura 13 Zonamento do Ferro e rútilo na ilmenite; ao centro, ilmenite residual

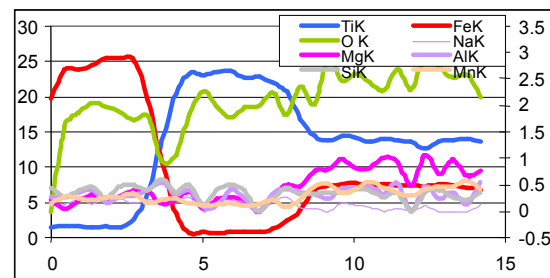


Figura 14 Perfil de composição segundo a linha da figura 5-14. Ordenadas arbitrarias. Notar variação do Fe, Ti (escala à esquerda) e Mg (escala à direita), através das camadas de Fe⁰, rútilo e ilmenite

de ferro através do rútilo, depositando-se na camada de Fe⁰, que permite a continuação de difusão de Fe. O rútilo depositar-se-ia de modo semelhante. Zhao e Shadman (1990, 1991) propuseram um mecanismo mais complexo para este fenómeno.

A ex-magnetite I mostra Fe⁰ não uniforme, entre estreitas faixas cinzentas parcialmente convertidas. O aspecto da imagem do Fe⁰ é dum material com poros ou inclusões (figura 15). Estudos da literatura referem ambas as possibilidades.

As transformações observadas evidenciam desvios do diagrama ternário por não atingir o equilíbrio, e pela presença doutros componentes como MgO e Al₂O₃, que se acumulam nas fases residuais e atrasam a reacção por baixarem a actividade dos reagentes ou oferecerem uma resistência á difusão.

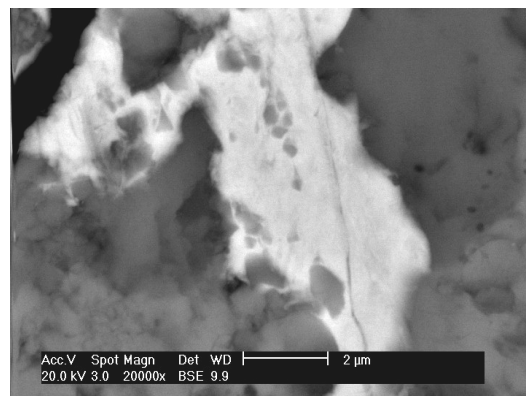


Figura 15 Ferro metálico

Esta acumulação manifesta-se por exemplo na deformação da rede determinada por DRX e por variação de composição dada por análise pontual ou perfis de composição, obtidos no SEM, como mostram as figuras 13 e 14.

Pressão de O₂

Os dados de difracção e microscopia podem dar uma interpretação sobre a sequência de reacções, mas nada nos dizem sobre a pressão de O₂ necessária para cada uma delas

A pressão de O₂, para valores iguais á pressão, ambiental ou obtida por vácuo, indica a pressão a que o óxido (forma mais oxidada) se decompõe. Para valores muito baixos perde este significado directo, é um indicador termodinâmico, que se traduz, no sistema actual, com CO como redutor, pela razão CO/CO₂ ou mais operacionalmente pelo teor de CO em equilíbrio, CO_{eq}. A pressão de O₂ expressar-se-ia de modo diferente em reduções por H₂ ou C (directamente).

Teores de CO abaixo desse valor não participam na redução, pelo que a força motora é comumente referida como (CO-CO_{eq}), nomeadamente em modelos cinéticos. De facto, em presença dos produtos duma reacção, valores mais baixos que o do equilíbrio revertem mesmo essa reacção.

A pressão de O₂, ou o seu logaritmo, é indicado em diagramas de equilíbrio como na figura 1, ou pode ser estimado por via termodinâmica, a partir da variação da energia livre de Gibbs de cada reacção.

O seu estudo e em particular a sua previsão e controle é importante para perceber que reacções podem ocorrer, e com que força motora, e que reacções não podem ocorrer.

A tabela 1 indica os valores da pressão de O₂ e correspondentes teores de yCO₂ em equilíbrio.

Tabela 1 Pressão de O₂ fracção molar yCO₂ em equilíbrio, experimental e estimado com fases puras (Dados extraídos de Gonzalez 2005)

Fases	(1000°C)		(950°C)		(900°C)	
	log pO ₂ (2)	yCO ₂ (2)	log pO ₂ (3)	yCO ₂ (3)	log pO ₂ (2)	yCO ₂ (2)
Fe, Espinela, Wustite (4)	-14.96 -14.770	27.2 31.8	-15.80 -15.641	29.7 33.7	-16.82 -16.586	29.9 35.9
Fe, Espinela, Romboédrica (4)	-15.67 -15.535	14.2 16.2	-16.29 -16.435	19.4 16.9	-17.58 -17.412	15.10 17.8
Fe, Romboédrica, M ₃ O ₅ ou TiO ₂ (4) (5)	-16.65 (TiO ₂) -16.531 -16.205	5.1 (TiO ₂) 5.8 8.2	-17.20 (TiO ₂) -17.438 -17.188	7.8 (TiO₂) 6.0 7.9	-18.58 (TiO ₂) -18.422 -18.255	5.3 (TiO ₂) 6.3 7.6

(2) Dados experimentais Itoh e Azakami (1997)

(3) Dados experimentais Borowiec e Rosenqvist (1981), da figura

(4) Estimativas com dados de Kubachewski e Alcock(1983),

(5) Estimativa com base de dados de He Qi Song (1983)

Estes valores mostram que também deste ponto de vista, as transformações entre soluções sólidas no sistema ternário são razoavelmente representadas por reacções entre fases puras, o que permite uma modelação mais simples.

Mostra também haver grande diferença entre os valores de yCO_{2Eq} das reduções de wustite, ulvospinela e ilmenite, o que explica que estas reacções ocorram de modo sequencial tal como se havia observado. Na periferia dos peletes a variação pode ser mais brusca e a ocorrência simultânea pode ser mais plausível.

CONCLUSÕES

As transformações químicas ocorrendo na redução de peletes de concentrados de titanomagnetite foram comparadas com as previsões por diagramas ternários.

Verificou-se que embora haja outros elementos, o essencial das reacções pode descrever-se por transformações no diagrama Fe-Ti-O. Aparecem contudo fases residuais em que aqueles elementos (Mg, Mn) se concentram, se estiverem em solução sólida em fases que reagem.

As reacções no sistema Fe-Ti-O podem com razoável aproximação descrever-se por reacções entre compostos puros, pois nas regiões ternárias as reacções são entre fases com composição fixa, e próxima da dos compostos puros. As pressões de O₂ nestas zonas são também próximas das estimadas de dados termodinâmicos. A passagem pelas zonas binárias é breve e conduz a zonas ternárias, pelo que qualquer desvio acaba por ser corrigido pela aproximação.

As reacções são aproximadamente sequenciais, dada a diferença considerável de y_{CO_2} em equilíbrio entre elas, à excepção das reacções envolvendo a redução do Fe(III), que são comparativamente rápidas e com valores de y_{CO_2} em equilíbrio muito próximos.

Assim, para modelar o progresso da reacção, o sistema pode usar para estimativas com base estequiométrica um modelo reaccional muito mais simples.

REFERÊNCIAS

- Borowiec, K., Rosenqvist, T, 1981, "Phase Relations and Oxidation Studies in the System Fe-Fe₂O₃-TiO₂ at 700-1100°C ", Scandinavian Journal of Metallurgy, 10 , (1981), p 217-224
- Gonzalez, LM, "Contribuição para o Estudo de Utilização de Titanomagnetite de Tete. Dimensionamento de Reactor de Pré Redução", Tese de Doutoramento em Engenharia de Produção e Sistemas, Escola de Engenharia, Universidade do Minho, 2005
- Grey, I.E., Reid, A.F., Jones, D.G., "Reaction Sequences in the Reduction of Ilmenite: 4- Interpretation in Terms of the Fe-Ti-O and Fe-Mn-Ti-O Phase Diagrams", Trans. Inst. Min. Metall., 84, March 1974. pp C 105-C 111
- He Qisong, "Phase transformation in the reduction of titaniferous-magnetite pellets and their thermodynamic considerations", Iron and Steel, The Chinese Society of Metals, Vol 18, 1983, 4, p.1-7
- Itoh, S, Azakami, T, Itagaki, K, Kikuchi, A, 1997, "Phase Equilibria in the Titanium-Iron-Oxygen System " Titanium Extraction and Processing, Ed Mishra,B, Kipouros,GJ, The Minerals, Metals & Materials Society, 1997
- Jones, DG, " Reaction Sequences in the Reduction of Ilmenite: 2- Gaseous Reduction by Carbon Monoxide", Trans..Inst. Min. Metall., December 1973, p C186-C192
- Jones, DG, "Kinetics of Gaseous Reduction of Ilmenite", J. Appl. Chem., Biotechnol., 1975, 25, p 561-582
- Jones,DG, "Optical Microscopy and Electron-probe Microanalysis Study of Ilmenite Reduction", Trans. Inst. Min. Metall., March 1974, C1-C9
- Kubachewski. O, e Alcock, CB, " Metallurgical Thermochemistry", 5ª Edição revista e alargada, Pergamon Press 1983
- Zhao,Y., Shadman, F., AIChEJ., September 1990, Vol 36, 9, p 1433-1438
- Zhao,Y., Shadman, F., Ind. Eng. Chem. Res., 1991, Vol 30, p 2080-2087