

DIGESTÃO SULFÚRICA DE MATERIAIS À BASE DE TITÂNIO

Lino R. Freitas (1) e Eduardo A. Brocchi (2)

RESUMO

São apresentados os resultados de ensaios, em escala de bancada, de digestão sulfúrica dos seguintes materiais titaníferos: escória de Sorel, ilmenitas e concentrados de anatásio. Foram investigados os efeitos das seguintes variáveis de processo: exotermicidade da reação, temperatura de ignição, quantidade de ácido sulfúrico e tempo de cura da torta de digestão.

Foram obtidos rendimentos de digestão acima de 90% para a escória de Sorel e ilmenitas, enquanto, no caso do anatásio, tais rendimentos não ultrapassaram 75%.

ABSTRACT

The results of laboratory scale experiments on the sulphuric acid digestion of the following titanium containing materials are presented: Sorelslag, ilmenites and anatase concentrates. The effects of the following experimental variables were investigated: reaction exothermicity, set-off temperature, amount of acid, and duration of the baking step.

Digestion yields above 90% were obtained for Sorelslag and ilmenites, as opposed to less than 75%, in the case of anatase.

PALAVRAS-CHAVE: digestão sulfúrica, escória titanífera, ilmenita, anatásio

(1) - Eng^o Metalurgista, M. Sc., Ph.D., pesquisador da Superintendência de Tecnologia, Companhia Vale do Rio Doce, Belo Horizonte-MG.

(2) - Eng^o Metalurgista, M. Sc., Ph.D., professor do Dept^o de Ciência dos Materiais e Metalurgia, PUC/RIO, Rio de Janeiro-RJ.

INTRODUÇÃO

A principal aplicação das matérias-primas de titânio é na indústria de pigmentos de TiO_2 . Em 1993, as vendas desses pigmentos representaram cerca de US\$ 6 bilhões, fato que torna o pigmento à base de TiO_2 o terceiro mais importante produto inorgânico manufaturado, atrás apenas da amônia e do ácido fosfórico [1,2].

Atualmente, dois processos são empregados na produção industrial de pigmentos de TiO_2 : sulfato e cloreto. A produção mundial estimada em 1994 é de 3,05 milhões de toneladas, da qual cerca de 40% obtida através da rota sulfato [1].

No processo sulfato a etapa inicial consiste na moagem fina da matéria-prima - ilmenita ou escória titanífera - seguida de sua reação com ácido sulfúrico concentrado, comumente denominada digestão sulfúrica.

Muito embora a digestão sulfúrica seja um processo há algumas décadas empregado industrialmente, poucas têm sido as publicações sobre este assunto nos últimos anos. Tal fato é particularmente verdadeiro no que diz respeito à utilização de novas matérias-primas pela indústria. Numa publicação recente [3], os autores estudaram o comportamento de duas ilmenitas brasileiras no processo de digestão.

No presente trabalho foi realizado um estudo comparativo acerca do comportamento, na digestão sulfúrica, das seguintes matérias-primas titaníferas: escória de Sorel, dois tipos de ilmenitas e dois tipos de concentrados de anatásio. São apresentados os resultados de ensaios, em escala de bancada, nos quais foram avaliados os efeitos das seguintes variáveis de processo: exotermicidade da reação, temperatura de ignição, quantidade de ácido sulfúrico, grau de sulfatação do titânio e tempo de cura da torta de digestão.

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Como mencionado anteriormente, a digestão sulfúrica consiste na abertura do matéria-prima titanífera com ácido sulfúrico concentrado (86-93% H_2SO_4). Para que uma matéria-prima possa ser utilizada neste processo, dois fatores são de fundamental importância:

- solubilidade - o minério deve ser solúvel em ácido sulfúrico;
- exotermicidade - no início do processo de digestão a carga de reação é aquecida através da passagem de uma corrente ascendente de ar/vapor d'água no interior do digestor. Quando a carga atinge uma determinada temperatura, denominada ignição, a passagem de vapor é

interrompida e a reação prossegue de forma autógena. Isso faz com que a exotermicidade assuma um papel de grande importância na digestão sulfúrica das matérias-primas de titânio.

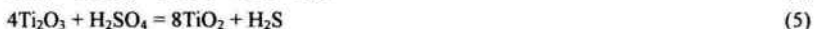
As reações que envolvem o titânio contido no minério podem ser representadas por:



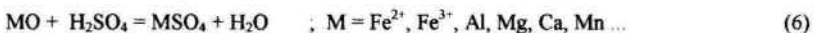
No caso de matérias-primas contendo titânio reduzido, como Ti (III), ocorre também:



Ou ainda, a formação dos chamados vapores ácidos, devido à redução do H_2SO_4 pelo titânio trivalente:



As impurezas contidas no minério consomem igualmente ácido sulfúrico através de reações do tipo:



O resíduo de ataque consiste, portanto, numa mistura de sulfatos sólidos, conhecida como torta de digestão; os sulfatos são solubilizados através da dissolução aquosa dessa torta.

Após a carga de reação atingir o pico de temperatura (na faixa 180-220°C), ela é mantida aquecida por 2 a 6 horas, o que se costuma denominar cura (“baking”). Na prática industrial, o que efetivamente ocorre é o resfriamento lento do digestor, devido ao seu grande volume e peso da carga contida - acima de 20 t de minério e 35 t de ácido. Assim, o acompanhamento da temperatura do digestor ao longo desta etapa é de grande importância para se avaliar a eficiência da reação.

MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Aparelhagem e Procedimento Experimental

A aparelhagem experimental utilizada é mostrada de forma esquemática na Figura 1. Sua descrição detalhada, bem como o procedimento completo, foram apresentados em publicação anterior [3].

Materiais

As análises químicas dos minérios de titânio usados são mostradas na Tabela I. Antes da digestão todos os materiais foram cominuídos em moinho de bolas de laboratório, de forma a se obter uma distribuição granulométrica a mais próxima possível de: 100% - 74 μm ; 90% - 44 μm . Tal distribuição é apresentada na literatura [4] como a mais adequada para a digestão de materiais titaníferos. Os demais produtos químicos, incluindo o ácido sulfúrico, foram de grau P.A.

Para o cálculo da quantidade de H_2SO_4 , utilizou-se o seguinte critério:

- considerou-se que 65% do TiO_2 contido nos minérios reage de acordo com a reação (1), citada anteriormente, e os restantes 35% segundo a reação (2);

- o titânio trivalente reage, em iguais proporções, segundo as reações (3) a (5), enquanto o titânio divalente, quando presente, reage, em idênticas proporções, com base nas seguintes reações:



- as impurezas Fe, Ca, Mg, Mn etc... reagem de acordo com a reação (6), e, no caso do nióbio e vanádio, segundo:



A quantidade de ácido calculada de acordo com as reações 1 a 10 foi arbitrariamente definida como a estequiométrica.

- ① REATOR
- ② MANTA AQUECEDORA
- ③ TERMOPAR
- ④ AGITADOR
- ⑤ FRASCOS LAVADORES
- ⑥ EXAUSTAO
- ⑦ TERMOMETRO DIGITAL
- ⑧ REGISTRADOR GRAFICO

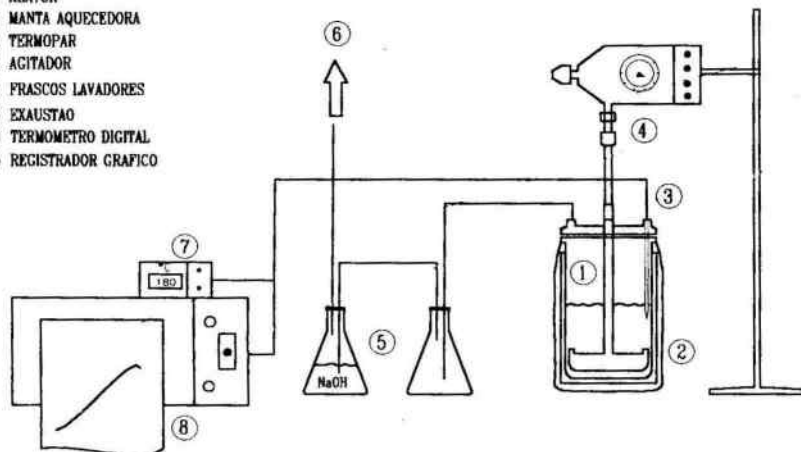


FIGURA 1 - Esquema da aparelhagem experimental

TABELA I - Análise química dos materiais à base de titânio (teores em % peso)

	Escória de Sorel	Anatásio reduzido	Anatásio não reduzido	Ilmenita "A"	Ilmenita "B"
TiO ₂ (1)	79,2	107,9	87,9	60,8	54,4
Ti ₂ O ₃ (2)	18,3	N.D.	-	-	-
FeO	10,4	0,82	-	6,4	13,5
Fe ₂ O ₃	-	-	3,6	27,2	23,5
MgO	5,4	0,24	0,05	0,57	0,40
Al ₂ O ₃	3,3	1,9	0,85	0,82	1,8
SiO ₂	2,4	0,84	2,0	0,14	2,0
MnO	0,3	0,10	N.D.	0,40	1,2
CaO	0,4	-	0,39	0,05	0,06
Nb ₂ O ₅	-	0,67	1,0	0,25	0,08
V ₂ O ₅	0,6	-	-	-	-

N.D. - não disponível

(1) - titânio total expresso sob a forma TiO₂

(2) - titânio trivalente expresso sob a forma TiO₂

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados dos ensaios de digestão realizados com cada matéria-prima individualmente. A performance de cada material é discutida tomando-se por base o comportamento da escória de Sorel

Escória de Sorel

Sem sombra de dúvida, as escórias titaníferas são as matérias-primas de referência por parte da indústria sulfato nos dias de hoje [5]. Sua utilização apresenta as seguintes vantagens em relação ao uso de ilmenita:

- menor consumo de ácido sulfúrico por tonelada de pigmento produzido;
- eliminação da etapa de cristalização do sulfato ferroso (“copperas”) antes da hidrólise;
- menor geração de efluentes por tonelada de TiO_2 produzido.

Entretanto, por se tratar de um material mais refratário ao ataque ácido do que a ilmenita, sua digestão requer condições mais enérgicas:

- altas temperaturas de ignição (acima de 120°C) e de cura (mínimo 180°C);
- tempo de cura prolongado (mínimo 4 horas).

Para a amostra de escória de Sorel ensaiada, a quantidade estequiométrica de ácido para a digestão foi calculada em $1,73 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{g}$ escória. Uma curva típica de variação da temperatura ao longo da digestão é mostrada na Figura 2. Observa-se uma rápida elevação da temperatura após a ignição (120°C) até o máximo, por volta de 210°C , evidenciando a boa exotermicidade deste material na digestão sulfúrica.

Os principais resultados dos ensaios de digestão da escória de Sorel estão resumidos na Tabela II. Os rendimentos de digestão, em função da concentração de ácido sulfúrico no ataque, são mostrados na Figura 3, enquanto os valores da temperatura máxima atingida na digestão, também em função da concentração do ácido, estão graficados na Figura 4. Com base nesses resultados, as seguintes observações podem ser feitas:

- a escória de Sorel apresenta alta solubilidade diante do ataque com H_2SO_4 ;
- os rendimentos de digestão são comparáveis nas concentrações de 84 ou 91% de ácido sulfúrico, passando por um mínimo por volta de 89% H_2SO_4 ;
- a temperatura máxima alcançada na digestão cresce à medida que aumenta a concentração de ácido sulfúrico. Do ponto de vista industrial, tal fato tem grande influência sobre a posterior etapa de cura, que, em grande escala, consiste no lento resfriamento do digestor;

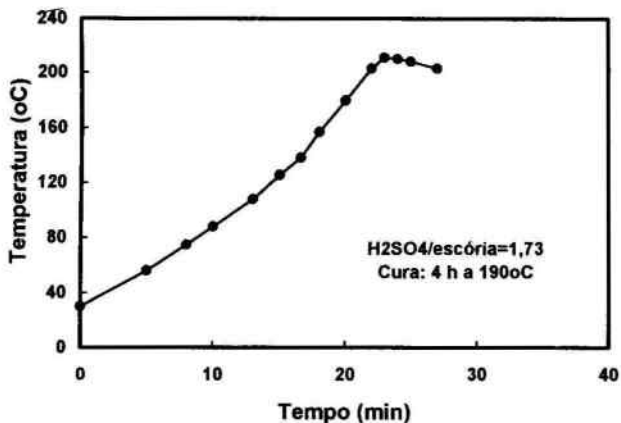


FIGURA 2 - Variação da temperatura durante a digestão da escória de Sorel

TABELA II - Principais resultados de digestão da escória de Sorel

[H ₂ SO ₄] ataque (%)	Temperaturas (°C)			Tempo de cura (h)	Rend. di- gestão (%)
	Ignição	Máxima	Cura		
84	160	192	190	4	94,0
84	160	195	190	4	88,1
84	160	191	190	4	90,4
86	150	203	190	4	88,7
86	150	198	190	4	91,6
88	145	204	190	4	89,1
88	145	205	190	4	87,6
89	140	209	190	4	86,2
90	135	211	190	4	87,6
90	135	211	190	4	89,8
91	130	212	190	4	92,5
91	130	212	190	4	88,5
92	125	213	190	4	92,3
92	125	214	190	4	90,8
93	120	214	190	4	95,7

Obs.: Em todos os ensaios, relação H₂SO₄/escória = 1,73

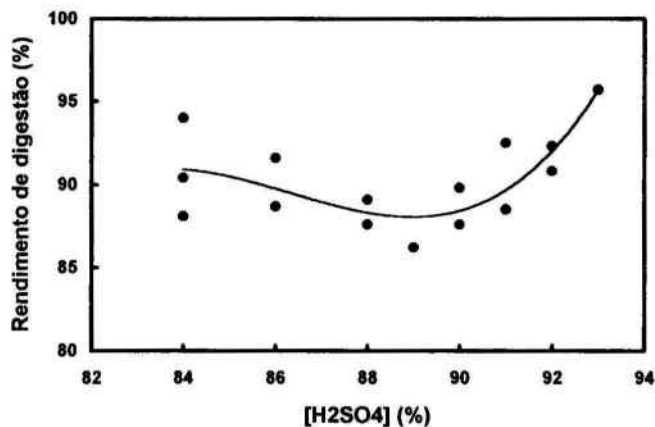


FIGURA 3 - Digestão da escória de Sorel - rendimento em função da concentração de H_2SO_4 no ataque

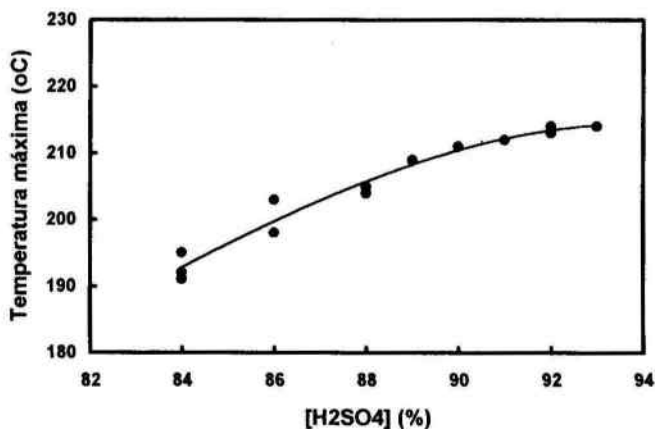


FIGURA 4 - Digestão da escória de Sorel - temperatura máxima em função da concentração de H_2SO_4 no ataque

- considerando as duas observações anteriores, seria problemática a digestão da escória de Sorel a 84% de H_2SO_4 , uma vez que a temperatura máxima atingida nessas condições situa-se pouco acima de $190^{\circ}C$.

Ilmenitas

Os dois concentrados de ilmenita ensaiados são semelhantes, na medida em que ambos foram obtidos a partir do processamento de areias de praia. Entretanto, a ilmenita "A" apresenta um grau de intemperismo maior do que a "B", o que se traduz no seu maior enriquecimento em titânio e pela presença preponderante do mineral pseudo-rutilo em sua estrutura. Tal fato é ilustrado na Tabela III, na qual é apresentada a análise por difração de raios-X dos dois materiais.

TABELA III - Principais fases mineralógicas presentes nas ilmenitas testadas

Material	Principal mineral portador de Ti	Fórmula química
Ilmenita "A"	Pseudo-rutilo	$Fe_2O_3 \cdot 3TiO_2$
Ilmenita "B"	Ilmenita	$FeO \cdot TiO_2$

As quantidades estequiométricas de ácido para a digestão foram calculadas:

- ilmenita "A": 1,63 g H_2SO_4 /g minério
- ilmenita "B": 1,60 g H_2SO_4 /g minério

Os principais resultados dos ensaios de digestão com ilmenitas são apresentados na Tabela IV. Por outro lado, curvas típicas mostrando a evolução da temperatura na polpa em função do tempo são apresentadas na Figura 5. Com base nesses resultados, pode-se afirmar que:

- para a digestão da ilmenita "A" são necessários alta temperatura de ignição (acima de $120^{\circ}C$) e período de cura mais prolongado, ou seja, condições semelhantes às empregadas com a escória de Sorel;
- a ilmenita "B" digere-se em condições menos enérgicas - menor temperatura de ignição e cura menos prolongada. Estas condições correspondem àquelas empregadas na prática industrial [6]. Além disso, para este material, a duração da cura não influencia muito o rendimento de digestão;
- ambas as ilmenitas apresentam boa solubilidade diante do ataque com H_2SO_4 concentrado. Entretanto, os rendimentos de digestão para a ilmenita "A" são superiores aos da ilmenita "B", possivelmente em função de uma distribuição granulométrica mais grosseira desta última;

TABELA IV - Principais resultados dos ensaios de digestão com ilmenitas

Material	A/C (1)	Temperaturas (°C)			Tempo de cura (h)	[H ₂ SO ₄] ataque (%)	Rend. digestão (%)
		Ignição	Máx.	Cura			
Ilmenita "A"	1,63	130	211	190	4	91	97,9
Ilmenita "A"	1,63	135	195	190	4	91	97,6
Ilmenita "A"	1,63	125	209	190	4	92	97,9
Ilmenita "A"	1,63	135	201	190	4	92	97,6
Ilmenita "A"	1,63	120	206	190	4	93	98,0
Ilmenita "B"	1,60	100	213	190	2	93	77,5
Ilmenita "B"	1,70	90	157	190	2	93	79,3
Ilmenita "B"	1,70	100	193	190	2	93	88,3
Ilmenita "B"	1,70	100	187	190	4	93	85,8
Ilmenita "B"	1,70	100	196	190	6	93	86,5

(1) - A/C = relação g H₂SO₄/g minério

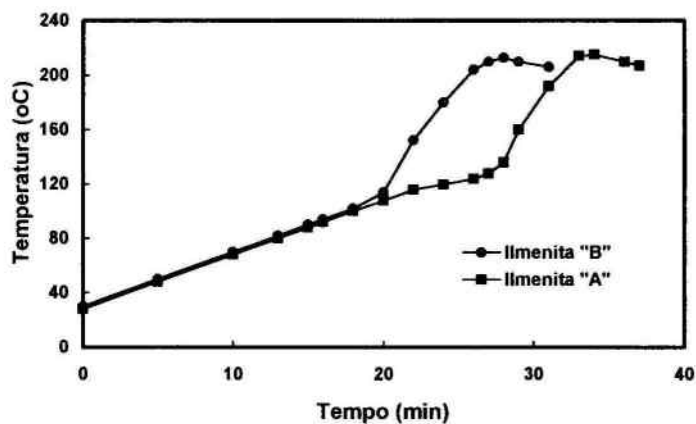


FIGURA 5 - Digestão de ilmenitas - curvas de variação da temperatura com o tempo

- a reação de ambas as ilmenitas apresenta boa exotermicidade, sendo as temperaturas máximas atingidas semelhantes para ambos os materiais e da mesma ordem dos valores mencionados na literatura [6-8] para outras ilmenitas e, também, comparáveis às da escória de Sorel.

Concentrados de Anatásio

Os ensaios de digestão foram realizados com 2 tipos de concentrado. O primeiro, denominado anatásio não reduzido, preparado a partir de minério de Tapira-MG, e o segundo, anatásio reduzido, obtido por meio de redução carbotérmica do primeiro. A presença de quantidades apreciáveis de titânio com valência inferior a 4 (Ti^{3+} e Ti^{2+}) no anatásio reduzido [9] tem como consequência que, ao se exprimir o titânio total contido sob a forma TiO_2 , o teor deste composto neste material ultrapassa 100%, como ilustrado na Tabela I.

Os cálculos ds quantidades estequiométricas de ácido sulfúrico para a digestão indicaram:

- concentrado reduzido: 2,10 g H_2SO_4 /g minério
- concentrado não reduzido: 1,55 g H_2SO_4 /g minério

Contrariamente aos demais materiais testados no presente estudo, na digestão do anatásio não reduzido não foi observada nenhuma exotermicidade após a elevação de temperatura da carga de reação até 120-140°C. Nos experimentos realizados com este material, e com o objetivo de completar a sulfatação, o aquecimento foi mantido após a ignição, sendo interrompido somente após a “pega” do sistema, ou seja, após a perda de fluidez da polpa.

Por outro lado, com o anatásio reduzido foi obtido um comportamento semelhante ao da escória e ilmenitas, no que diz respeito à exotermicidade, como mostra a Figura 6. Este comportamento de exotermicidade deve ser atribuído à presença de grandes quantidades de titânio reduzido neste material. Nota-se, entretanto, que a taxa de elevação de temperatura do anatásio é inferior à da escória e ilmenitas, muito embora as temperaturas máximas atingidas sejam próximas.

Os principais dados acerca da digestão dos concentrados de anatásio estão resumidos na Tabela V. As seguintes observações podem ser feitas:

- com o emprego de condições semelhantes às empregadas com a escória de Sorel - alta temperatura de ignição e cura prolongada - é possível realizar a digestão sulfúrica do anatásio reduzido. Nestas condições obtém-se rendimentos de digestão de até 75%;
- além de não apresentar nenhuma exotermicidade, a digestão do anatásio não reduzido caracteriza-se por um baixo grau de sulfatação do titânio, confirmando resultados obtidos com um concentrado de outra procedência [10,11];

TABELA V - Principais resultados da digestão sulfúrica de concentrados de anatásio

Material	Relação A/C (1)	[H ₂ SO ₄] (%)	Temp. ignição (°C)	Temp. máxima (°C)	Temp. cura (°C)	Duração cura (h)	Rend. digestão (%)
R (2)	1,85	92	140	205	195	6	65,4
R	1,85	92	160	222	195	4	59,6
R	1,95	92	140	200	195	6	75,2
R	1,95	92	160	213	195	6	68,7
R	2,10	92	140	212	190	6	67,7
R	2,10	92	160	218	190	6	65,2
R	2,10	93	152	203	195	6	65,2
NR (3)	1,55	93	140	212 (4)	190	4	48,4

(1) - A/C = relação g H₂SO₄/g minério

(2) - R = anatásio reduzido

(3) - NR = anatásio não reduzido

(4) - reação não exotérmica, elevação de temperatura mediante aquecimento externo

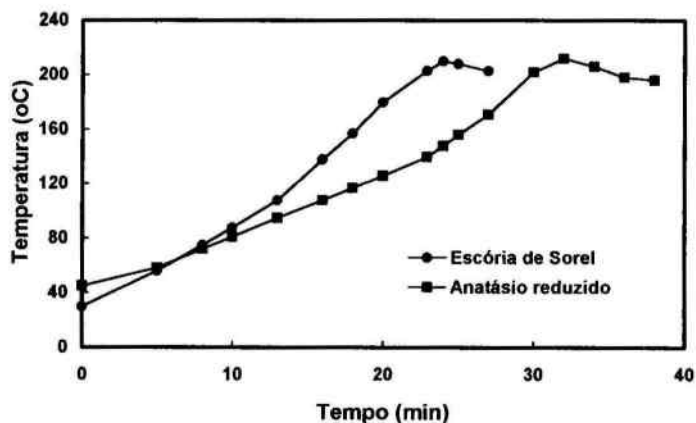


FIGURA 6 - Comparação das curvas de evolução de temperatura ao longo da digestão entre escória de Sorel e anatásio reduzido

- quanto à temperatura de ignição ideal, no caso do anatásio reduzido, foram obtidos melhores rendimentos a 140°C do que a 160°C. Para este material, observou-se, também, um aumento no grau de sulfatação do titânio ao se elevar o período de cura de 4 para 6 horas.
- ainda no caso do anatásio reduzido, foram obtidos melhores rendimentos de digestão ao se trabalhar com 1,95 g H₂SO₄/g minério, ou seja, um pouco abaixo do estequiométrico.

CONCLUSÕES

Os resultados do presente estudo confirmam que as ilmenitas e a escória de Sorel são os materiais titaníferos que melhor respondem ao processo de digestão sulfúrica, pois apresentam boa exotermicidade e grau de sulfatação do titânio acima de 90%.

Para a digestão da escória de Sorel, são necessárias condições de ataque enérgicas, ou seja, altas temperaturas de cura e de ignição e período de cura prolongado. A concentração de ácido sulfúrico no ataque tem influência marcante, tendo sido observado um mínimo no rendimento de digestão por volta de 89% H₂SO₄.

A ilmenita com alta percentagem de pseudo-rutilo (Fe₂O₃.3TiO₂) requer condições de digestão semelhantes às da escória de Sorel, enquanto a ilmenita dita normal (FeO.TiO₂) pode ser digerida com o emprego de temperatura de ignição mais baixa e menor tempo de cura.

Dos anatásios ensaiados, somente aquele contendo grande quantidade de titânio reduzido apresentou exotermicidade comparável à da escória e ilmenitas. Este tipo de anatásio deve ser digerido em condições próximas às empregadas para escórias; entretanto, o grau de sulfatação do titânio para este material não ultrapassa 75%.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o estagiário Rodrigo Guimarães de Abreu pela inestimável colaboração na arte final do trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Anon., Titanium Minerals 1994 - A Complete Cost Analysis, AME Minerals Economics, Australia, 1994.
2. Chao, J.T. e Grau, A.E., Upgrading Processes for Titanium Bearing Ores, 33rd CIM Annual Conference of Metallurgists, Toronto, 1994.
3. Garcia, R.I., Brocchi, E.A. e Freitas, L.R., Digestão Sulfúrica de Ilmenitas Brasileiras, XV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia, Parte B, pp 120-139, São Lourenço, 1992.
4. Todd, S.P., Meyers, M.L. e Cawenberg, W.J., Production of Titanium Dioxide Pigment from High Titanium Dioxide Content Slags, Patente EUA nº 2.531.926, 1950.
5. Stanaway, K.J., Overview of Titanium Dioxide Feedstocks, Mining Engineering, vol. 46, nº 12, pp 1367-1370, 1994.
6. O'Brien, W.J., Titanium Pigment Industry, Chemical Engineering Progress, vol. 44, 1948, pp 809-814.
7. Barksdale, J., Titanium - Its Occurrence, Chemistry and Technology, 2ª edição, The Ronald Press Company, New York, 1966, pp 213-255.
8. Walker B.V., Titanium Dioxide from New Zealand Titaniferous Materials, New Zealand Journal of Science, vol. 10, nº 1, 1967, pp 3-25.
9. Freitas, L.R., Digestão de um Concentrado de Anatásio em Ácido Sulfúrico - Ensaios Preliminares, Relatório CVRD, Belo Horizonte, 1990, 50 p.
10. Freitas, L.R., Análise Cinética da Abertura do Anatásio por Sulfatação, dissertação de mestrado, PUC/RJ, 1979.
11. Freitas, L.R. e Gracioso, J.E., Abertura do Anatásio por Sulfatação, XI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia, Vol. 2, Natal, 1985, pp 96-108.