

CINÉTICA DE LIBERAÇÃO DO FOSFORO DE PELLET FEED*

Edelink Efrain Tinoco Falero¹
Jose Carlos D'Abreu²
Mauricio Marcos Otaviano³

Resumo

Nos últimos tempos os minérios de ferro têm mostrado um decréscimo em qualidade, o que de uma maneira geral tem refletido diretamente nas propriedades dos seus aglomerados, em particular nas pelotas produzidas para os processos siderúrgicos (Alto Forno e Redução Direta), já que suas performances são influenciadas pela natureza das fases geradas na pelletização. Com base em artigo anterior [7] este trabalho, ainda referente à primeira etapa de um projeto cooperativo amplo analisa a cinética de liberação do fosforo contido em pellet feed que apresente teor deste elemento acima de 0,04%. Com este objetivo foi estabelecido neste trabalho uma serie de experimentos entre 900 e 1350 °C, realizados nos intervalos de tempo entre 10 e 60 minutos, considerando os teores médios de CaO de 0,10, 0,66 e 0,93 %. Utilizando procedimento analítico especificamente desenvolvido para o estudo, foram obtidas as curvas cinéticas de liberação do P da matriz ferrosa e as energias de ativação aparentes correspondentes a cada condição. Finalmente, com base nos resultados obtidos, foi possível constatar a dependência da liberação do P relativamente à basicidade do pellet feed e da temperatura e tempo de residência dos ciclos térmicos utilizados nos experimentos.

Palavras-chave: Pelotas; Redução Direta; Minérios de Ferro; Fosforo.

KINETIC OF PHOSPHORUS LIBERATION FROM PELLET FEED

Abstract

Recently, iron ores have shown quality problems reflecting directly in their agglomerate properties, particularly in pellets for blast furnaces and direct reducing processes, mainly due to the chemical and mechanical behavior of the phases generated during the pelletizing process. Based on a prior article [7], this work, focused the phosphorus liberation kinetic mechanism in pellet feeds with more than 0.04% P. With this purpose was established a series of experiments from 900 to 1350°C, carried out between 10 and 60 minutes, and considering CaO average values of 0.10, 0.66 and 0.93%. Using a specific analytical method were obtained kinetic curves for the phosphorus liberation from the iron ore structure, and determined the apparent activation energies for each studied condition. Finally, using the kinetic results, surface diagrams, were calculated in order to analyse the phosphorus liberation percentage as function of the pellet feed basicity, the residence time and temperature defined by typical pelletizing thermal cycles.

Keywords: Pellets; Direct Reduction; Iron Ore; Phosphorus.

¹ Eng Metalúrgico, DSc, Post-Doutorando na PUC-Rio / DEQM, RJ, Brasil

² Eng Metalúrgico, DSc, Professor Emérito da PUC-Rio / DEQM, RJ, Brasil.

³ Eng Metalúrgico, DSc, Samarco Mineração SA – Gerência Geral de Marketing, ES, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

O minério de ferro, devido às suas variadas gêneses, possuem propriedades distintas e, em consequência, comportamentos variados nas operações de lavra e beneficiamento, assim como nos processos siderúrgicos. Quando na forma de aglomerados, têm se mostrado dependentes essencialmente dos tipos de *sinterfeed* e *pellet feed*, da natureza dos fundentes, da granulometria dos seus constituintes etc. O fósforo é um contaminante que tem apresentado nas operações de beneficiamento de alguns minérios dificuldade de remoção principalmente por se encontrar disseminado e intimamente associado às goethitas [1].

No caso particular das pelotas para Alto Forno-AF e Redução Direta-RD, a presença do fósforo é sempre indesejável, tendo em vista sua inevitável migração para a gusa e o DRI durante a redução do óxido de ferro. Assim, restrições sobre seus teores nas pelotas para AF e RD é sempre motivo de atenção por parte das usinas integradas e semi-integradas [2].

Devido à necessidade de se aumentar as ofertas deste bem mineral, estudos estão sendo direcionados para tornar economicamente viável a exploração de depósitos minerais que apresentem concentrações de impurezas em níveis ainda penalizados pelo mercado [3-4]. Como consequência, além da necessidade de estudos de caracterização e beneficiamento dos minérios de ferro para se obter uma maior compreensão sobre a ocorrência e eliminação desses contaminantes, pesquisas envolvendo a utilização desses minérios na forma de pelotas, sínters ou briquetes nos processos, também têm sido consideradas [5-6].

O presente trabalho engloba a parte de análise cinética preliminar que complementa os resultados de uma pesquisa previa e para uso em trabalhos futuros, objetivando essencialmente viabilizar o uso de aglomerados de minérios de ferro com conteúdos de fósforo superiores a 0,04% [7], sem prejuízo para as operações subsequentes da produção de aço.

2 DESENVOLVIMENTO

Os pontos experimentais de liberação de fósforo do minério foram obtidos usando *pellet feed* nas basicidades $B_1=0,1$; $B_2=0,6$ e $B_3=0,9$, ajustadas pela adição de cal (CaO). Os tempos de residência foram de 10, 30 e 60 minutos em forno de mufla, e as temperaturas dos testes 900, 1150 e 1350°C.

Após os testes a quente, foram realizadas análises químicas de dissolução sequencial dos constituintes não ferrosos, para a determinação do fósforo liberado da goethita. Os resultados estão apresentados nas tabelas 1, 2 e 3.

Tabela 1. Percentagem de liberação do fósforo após aquecimento do *pellet feed* ($B=0,1$)

Amostras	Pellet feed antes do teste (%)					Liberação do P(%)		
	P	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	10 min	30 min	60 min
PFC-900°C	0,042	1,010	0,342	0,102	0,028	52,569	54,941	63,241
PFC-1150°C	0,042	1,010	0,337	0,094	0,027	77,381	82,143	83,333
PFC-1350°C	0,043	1,135	0,373	0,100	0,027	83,529	85,882	87,059

Tabela 2. Percentagem de liberação do fósforo após aquecimento do *pellet feed* (B=0,6)

Amostras	Pellet feed antes do teste (%)					Liberação do P(%)		
	P	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	10 min	30 min	60 min
PFC-900°C	0,044	0,997	0,330	0,657	0,030	48,120	52,632	54,887
PFC-1150°C	0,045	1,053	0,330	0,667	0,030	80,147	82,353	82,353
PFC-1350°C	0,046	1,080	0,330	0,663	0,030	89,130	91,304	91,304

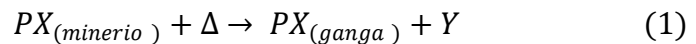
Tabela 3. Percentagem de liberação do fósforo após aquecimento do *pellet feed* (B=0,9)

Amostras	Pellet feed antes do teste (%)					Liberação do P(%)		
	P	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	10 min	30 min	60 min
PFC-900°C	0,045	1,023	0,330	0,927	0,030	48,507	52,985	55,224
PFC-1150°C	0,045	1,047	0,340	0,937	0,030	80,000	82,222	82,222
PFC-1350°C	0,044	0,997	0,330	0,933	0,030	88,722	90,977	90,977

PFC* *pellet feed calcinado*

2.1 Modelamento cinético da liberação de fósforo

Uma equação cinética de primeira ordem foi proposta para este tipo de fenômeno, considerando o processo de liberação do fósforo presente no minério como termicamente ativado.



Sendo: $PX_{(minério)}$ o fósforo contido na fase goethita, $PX_{(gangá)}$ o fosforoliberado contido ganga e Y o fósforo residual na fase ferrosa

Considerando-se a equação exponencial (equação 2) para a liberação do fósforo, abaixo,

$$[PX_{(gangá)}]_t = A * (1 - e^{-Kt}) \quad (2)$$

Na qual os parâmetros A e k são valores que ajustam os pontos experimentais, e utilizando-se o formalismo cinético a seguir, no qual a liberação do fósforo seja de primeira ordem com respeito ao reagente de fósforo $PX_{(minério)}$ (equação 1), tem-se:

$$-r_{PX_{(minério)}} = k * [PX_{(gangá)} - A] = A * e^{-Kt} \quad (3)$$

Onde $r_{PX_{(minério)}}$ representa a velocidade de liberação “térmica” do fósforo na forma $PX_{(gangá)}$, em moles de P/min, e κ a constante cinética em min^{-1} , expressa segundo a equação de Arrhenius

Finalmente,

$$\frac{dPX_{gangá}}{dt} = kPX_{gangá} ; \ln\left(\frac{P_t}{P_0}\right) = k\Delta t \quad (4)$$

$$k = \frac{\ln\left(\frac{P_t}{P_0}\right)}{\Delta t} \quad (5)$$

$$\text{Ln}k = \text{Ln}k_0 - \left(\frac{E_A}{R}\right)\frac{1}{T} \quad (6)$$

3 RESULTADOS

3.1 Cinética de liberação de fósforo

Considerando os dados das análises químicas apresentadas nas Tabelas (Tabelas 1, 2 e 3), foram geradas as curvas relativas à liberação de fósforo. Essas curvas modeladas para uma reação de primeira ordem (Figuras 1, 2 e 3), exibiram uma correlação média de 97% no ajuste dos dados experimentais. Já para os gráficos de Arrhenius para as basicidades binárias 0,1; 0,6 e 0,9, conforme indicado nas Figuras (Figuras 4, 5 e 6) relativas à liberação de fósforo nas gangas, o ajuste do cálculo da energia de ativação aparente teve uma correlação média de 93%. Os valores das energias encontradas foram 47,44 kJ/mol para a basicidade 0,1; 41,17 kJ/mol para 0,6 e 42,54 kJ/mol para 0,9.

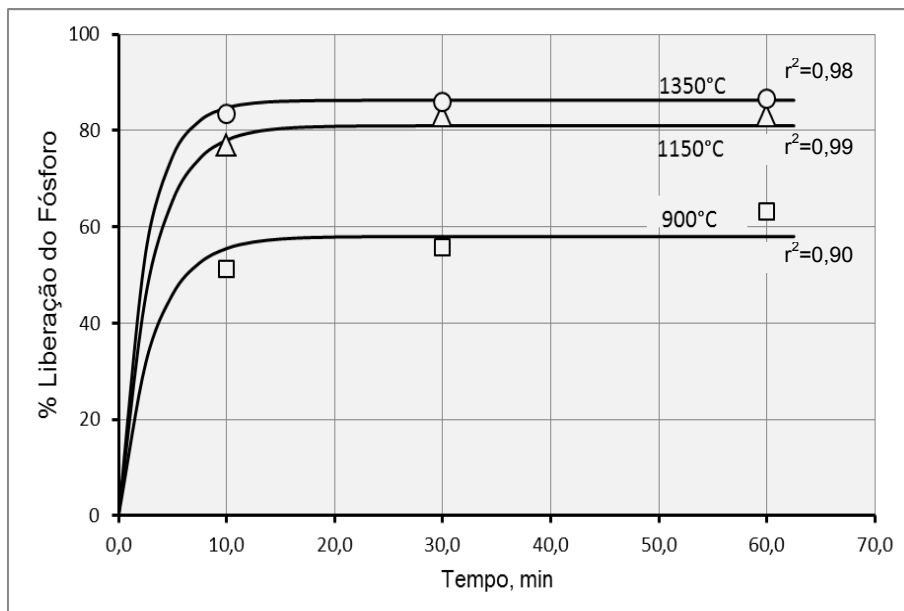


Figura 1. Ajuste dos dados experimentais da liberação de fósforo no pellet feed (B=0,1)

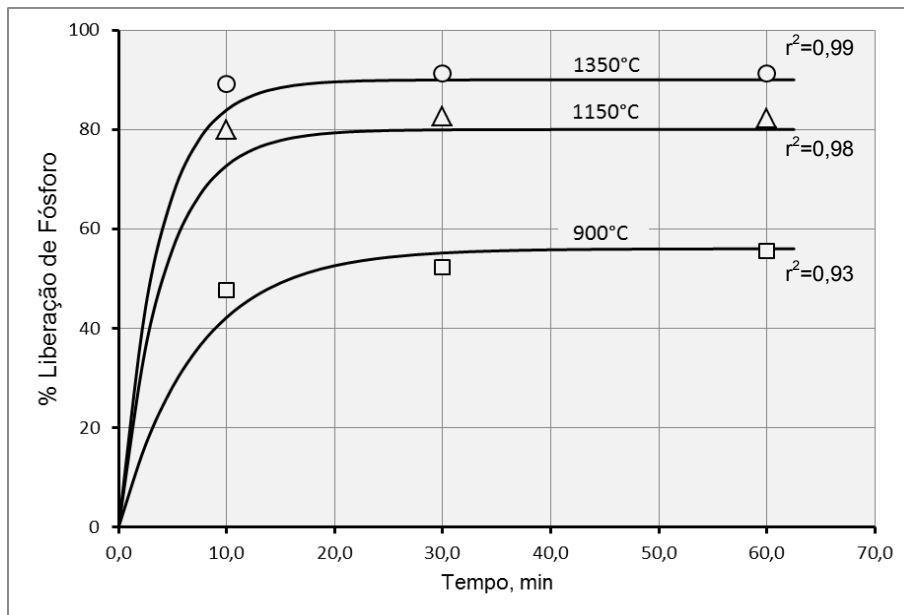


Figura2. Ajuste dos dados experimentais da liberação de fósforo no pellet feed (B=0,6)

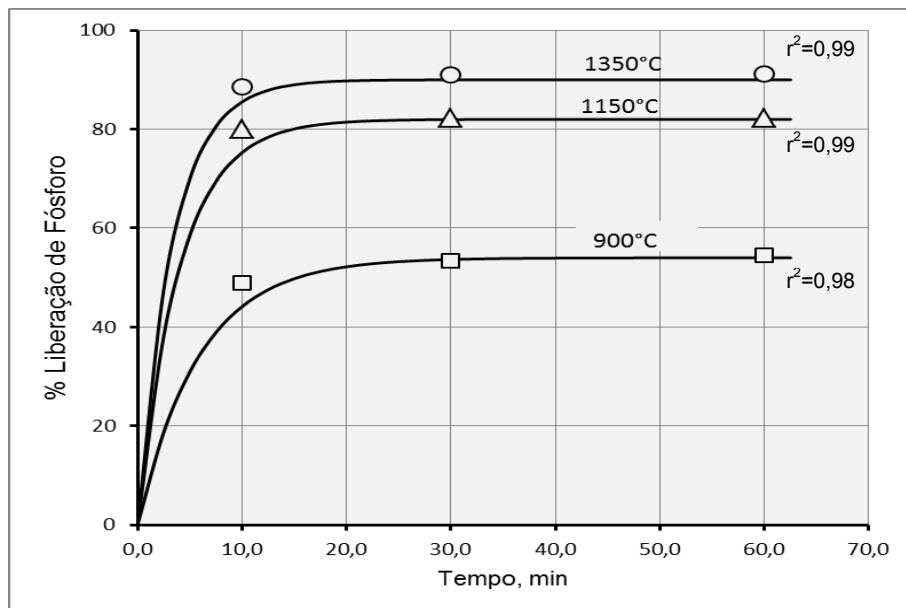


Figura3. Ajuste dos dados experimentais da liberação de fósforo no pellet feed (B=0,9)

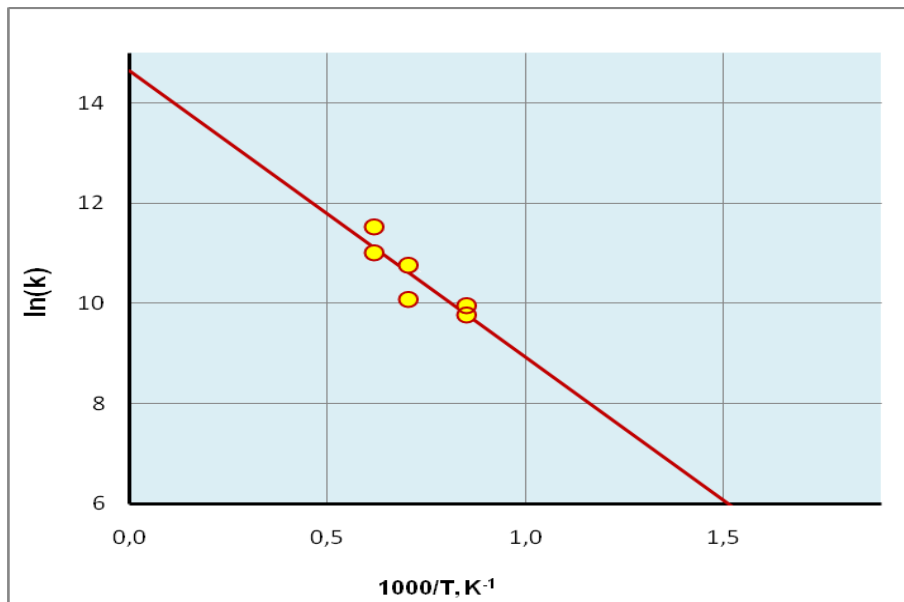


Figura 4. Gráfico de Arrhenius (B=0,1) E_a (kJ/mol) = $47,44 \pm 5\%$

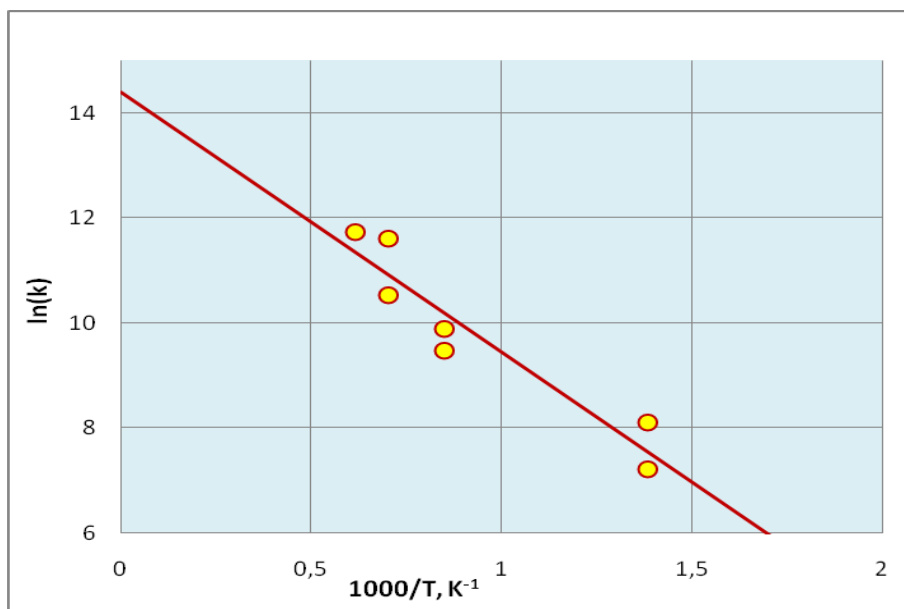


Figura 5. Gráfico de Arrhenius (B=0,6) E_a (kJ/mol) = $41,17 \pm 6\%$

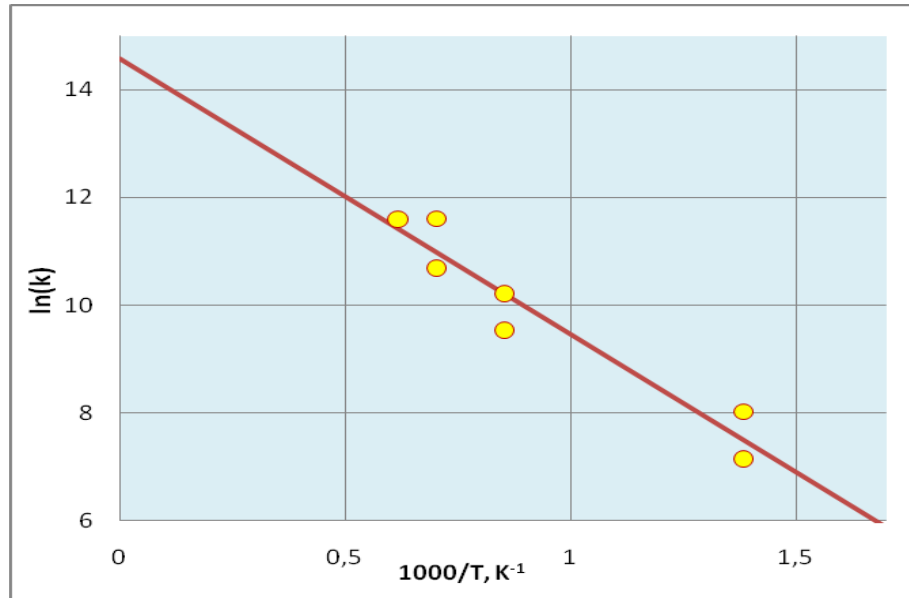


Figura 6. Gráfico de Arrhenius ($B=0,9$) $E_a(\text{kJ/mol}) = 42,55 \pm 4\%$

A Figura 7, mostra de forma clara que a energia de ativação aparente relativa a liberação do fósforo para a gangado pellet feed diminui com o aumento de sua basicidade. Além disso, um comportamento assintótico, exibindo uma saturação em cerca de 40 kJ/mol, também deve ser considerado.

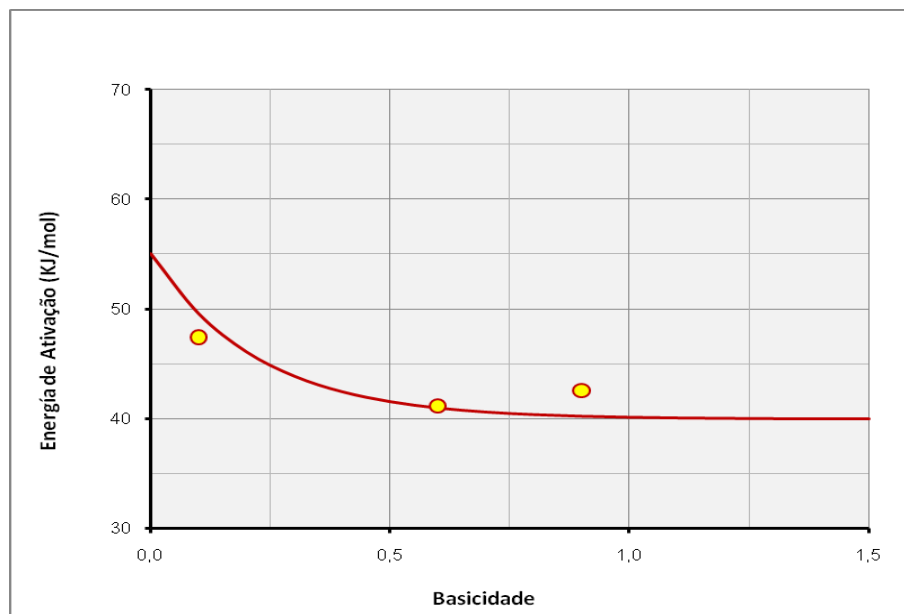


Fig. 7 Influência da basicidade binária, na energia de ativação aparente

3.2 Diagramas de superfícies resposta

As superfícies-resposta de liberação do fósforo (Figuras 8, 9 e 10), mostram uma marcada dependência da temperatura para todos os valores de basicidade considerados neste estudo. Por outro lado, a liberação de fósforo apresentou somente um discreto aumento com a basicidade a partir de 1150°C, sugerindo que a formação de escórias em temperaturas mais elevadas, favorecem a captação do fósforo liberado.

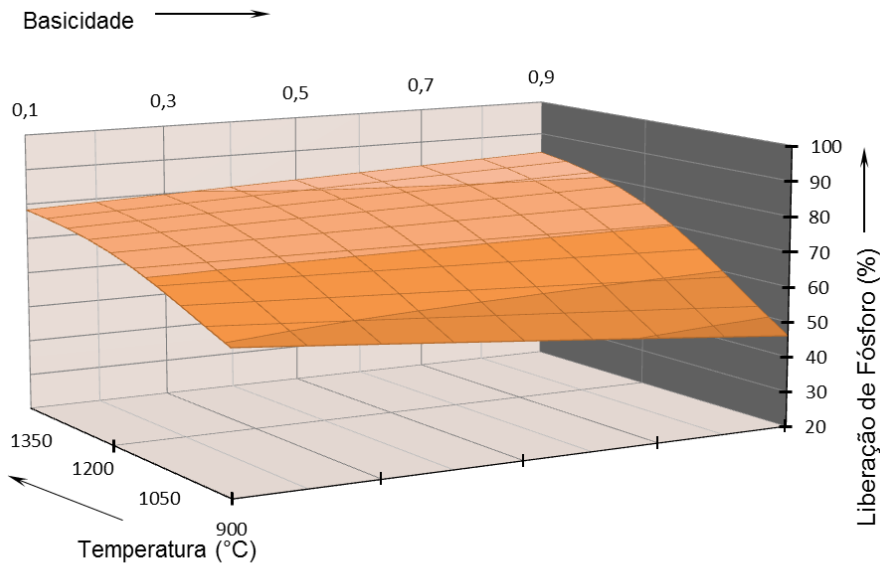


Figura 8. Superfície resposta da liberação de fósforo nas escórias, condições para 10 minutos

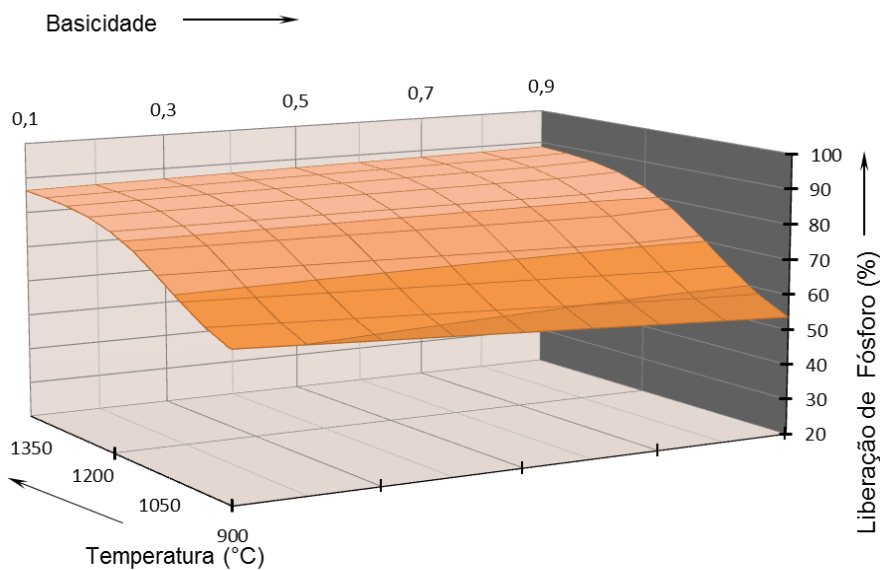


Figura 9. Superfície resposta da liberação de fósforo nas escórias, condições para 30 minutos

Nas Figuras (Figura 8 e 9) é observado um incremento da liberação de fósforo quando o tempo de residência foi aumentado de 10 para 30 min. Este fenômeno não se repetiu quando aumentado o tempo de residência para 60 min (Figura 9 e 10).

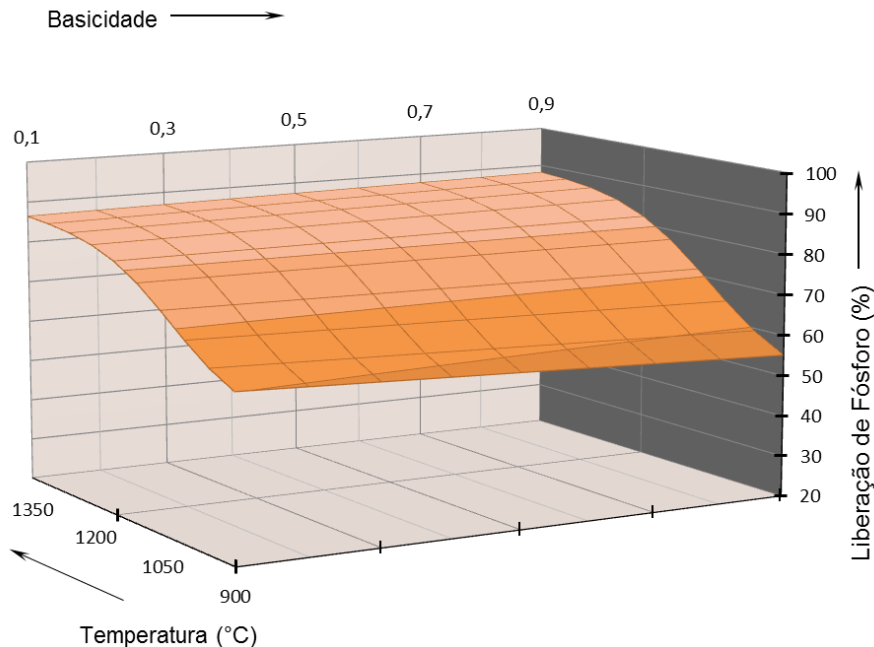


Figura 10. Superfície resposta da liberação de fósforo nas escórias, condições para 60 minutos

4 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir:

- O fósforo presente na estrutura dos pellet feeds estudados, mais especificamente na fase goethita, foi majoritariamente liberado quando submetido a aportes térmicos;
- As variáveis, temperatura, basicidade e tempo de residência, mostraram influenciar a liberação de fósforo do minério, sendo a temperatura a variável mais significativa. Os resultados de liberação de fósforo obtidos variaram entre 55 e 91%;
- A cinética de liberação do fósforo das amostras de pellet feed com basicidades binárias iguais a 0,1; 0,6 e 0,9; submetidas a temperaturas de 900; 1050; 1350 °C obedeceram a um modelo de reação de primeira ordem, sendo as energias de ativação calculadas de 47,44; 41,17 e 42,55 KJ/mol, valores característicos de mecanismos controlados por difusão. As liberações máximas de fósforo, nas temperaturas consideradas, foram atingidas em 30 minutos, mantendo-se constantes independentemente do aumento do tempo de residência;
- Os valores dos coeficientes de correlação linear da energia de ativação para cada experimento ($R^2_1=88\%$, $R^2_2=94,7\%$, $R^2_3=96,08\%$) e diferentes basicidades ($B_1=0,1$; $B_2=0,1$; $B_3=0,1$), confirmaram o comportamento linear e, portanto, a hipótese de sistema reacionário de primeira ordem para a liberação do fósforo.

REFERÊNCIAS

- 1 Curi A. Estudos para Redução do Teor de Fósforo em Minérios de Ferro. Belo Horizonte: UFMG, 1991, 111p. Dissertação de Mestrado (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas), Escola de Engenharia da UFMG.
- 2 Araujo A. Estudos do Fósforo no Minério de Ferro da Mina de Alegria, Fundação Cristiano Ottoni, Jul 1998.
- 3 Falero E. Comportamento do Fósforo em escórias sintéticas e no pellet feed para redução direta. Rio de Janeiro: 2011, 52, 55p Dissertação de Mestrado (Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos) PUC-RIO.
- 4 Otaviano M. Auto-Fluxagem do Fósforo em Pelotas de Redução Direta: Rio de Janeiro: 2012, 44, 45, 124p. Tese de Doutorado (Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos) PUC-RIO. Publicação ainda sob sigilo.
- 5 Couto MLF. Caracterização de Alumínio e Fósforo em Minério de Ferro. Ouro Preto, 2009, 102p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) – Departamento de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto.
- 6 Lee M, Trotter D, Mazzei O e Fruehan R. Processing High Phosphorus HBI in Steelmaking. Ironmaking Conference Proceedings, 1997, p 571-573
- 7 Falero E, D'Abreu JC, Otaviano MM. Comportamento do Fósforo em escórias sintéticas similar à pelotas RD. 43° Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, ABM-2013, MG-Brasil.