

ESTUDO DA POROSIDADE DE PELOTAS DE MINÉRIO DE FERRO PARA ALTO-FORNO ATRAVÉS DE ADSORÇÃO FÍSICA¹

Vinícius de Moraes Oliveira²
Wander Luiz Vasconcelos³

Resumo

As pelotas de minério de ferro são utilizadas como uma das matérias-primas para produção de ferro gusa em altos-fornos juntamente com o sinter de minério de ferro e o minério de ferro granulado. Esses materiais constituem a carga metálica desses reatores. O redutor utilizado no processo é o coque metalúrgico ou carvão vegetal. Por se tratar de um processo bastante complexo com inúmeras reações químicas, presença de materiais em três estados da matéria (sólido, líquido e gasoso) e ocorrência de elevados gradientes de temperatura com trocas térmicas constantes ao longo de todo o corpo do reator, o conhecimento das propriedades físicas, químicas e metalúrgicas das matérias-primas enforçadas é de vital importância para o controle e otimização do processo. Sendo assim, o presente trabalho busca estudar e caracterizar a estrutura de poros de pelotas de minério de ferro através das técnicas de adsorção física por nitrogênio, picnometrias de hélio e mercúrio, e análise de imagens obtidas no MEV.

Palavras-chave: Pelotas de minério de ferro; Alto-Forno; Adsorção física.

POROSITY STUDY OF IRON ORE BLAST FURNACE PELLETS USING PHYSICAL ADSORPTION

Abstract

Iron ore pellets, sinter and lump ore are used as raw materials charged in the blast furnace to produce pig iron. These materials together constitute the metallic burden. The fuel used in that process is the metallurgical coke or charcoal. In face of this complex process, given many chemical reactions, presence of materials in three states of matter (solid, liquid and gas), high temperature gradients with constant heat exchanges over blast furnace body, the knowledge of physical, chemical and metallurgical properties of raw materials used are essential for control and process optimization. So, the present work has the main objective to study and characterize the pore structure of iron ore pellets with nitrogen physical adsorption, helium and mercury picnometry, and quantitative metallography of images from SEM, and its relationship with their typical properties, metallurgical, chemical and physical.

Key words: Iron ore pellets; Blast furnace; Physical adsorption.

¹ Contribuição técnica ao 41º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas e 12º Seminário Brasileiro de Minério de Ferro, 12 a 26 de setembro de 2011, Vila Velha, ES

² Assistente Técnico – Arcelormittal Inox Brasil S.A., Engenheiro Metalurgista, Sócio da ABM, Msc em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da UFMG.

³ Ph.D., Professor Associado – Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG.

1 INTRODUÇÃO

A operação do alto-forno com elevados níveis de pelotas de minério de ferro na carga metálica tem constituído um grande desafio tecnológico. Este processo ainda não é bem dominado, principalmente quando analisado sob o aspecto do controle da distribuição de carga e das perdas térmicas. Devido à sua geometria, as pelotas tendem a rolar para o centro, podendo levar à diminuição do fluxo gasoso nessa região e a ocorrência de distúrbios no reator (colapso da zona coesiva, percolação das pelotas nas camadas de coque etc.). Além disso, quando submetidas a elevadas temperaturas sob redução, esses materiais sofrem inchamento (*swelling*) gerando uma estrutura frágil que dentro do reator causa grandes variações nas perdas térmicas e distúrbios na descida de carga, dentre outros efeitos. Portanto, à medida que a proporção dessa matéria-prima na carga de altos-fornos aumenta é de fundamental importância o conhecimento de suas características químicas, físicas e metalúrgicas.

As propriedades requeridas para as matérias-primas ferríferas utilizadas no processo de produção de ferro gusa em alto-forno se relacionam intimamente com o processamento a que esses materiais são submetidos, em especial, aos processos de sinterização e pelletização onde os finos de minério de ferro são unidos em aglomerados que possuem uma série de características químicas e estruturais que afetam o seu comportamento sob redução dentro do reator.

Sendo assim, o presente trabalho busca estudar e caracterizar a estrutura de poros de pelotas de minério de ferro por meio de técnicas de adsorção física de nitrogênio, picnometrias de hélio e mercúrio, e análise de imagens obtidas no MEV.

2 MATERIAIS E METÓDOS

A carga metálica ou ferrífera de um alto-forno normalmente é composta de minério de ferro e/ou aglomerado, sinter e/ou pelota, e os fundentes. Estes materiais, além do óxido de ferro, estão associados a uma série de outros compostos que formam a ganga. As suas propriedades é que definem a eficiência da redução indireta do óxido de ferro e como consequência a quantidade de combustível necessária para o processo. Além desse aspecto, a permeabilidade da cuba e da zona coesiva são extremamente dependentes de sua resistência mecânica a baixa e a elevadas temperaturas, afetando sensivelmente a distribuição gasosa dentro do reator.

As pelotas de minério de ferro para alto-forno são produzidas a partir da aglomeração de ultrafinos de minério de ferro, *pellet feed* (< 2 mm). Estes ultrafinos podem ser aglomerados em discos ou tambores rotativos com a adição de água, fundentes e outros aditivos como bentonita, cal etc.. As pelotas formadas possuem tamanho que varia entre 10 mm e 15 mm e são queimadas em fornos contínuos de esteira.

As suas principais características físicas são a sua distribuição granulométrica uniforme, estabilidade, e pequena geração de finos quando manuseada. Com relação às características metalúrgicas, a redutibilidade e o inchamento (*swelling*), é que tem-se mostrado ser parâmetros críticos para operação e desempenho dos alto-fornos.

A porosidade é outra característica bastante importante relacionada aos componentes da carga metálica, uma vez que, este fator está relacionado à capacidade do material de reagir com o gás redutor presente na região da cuba do alto-forno, tendo uma importante relação com as propriedades metalúrgicas. Para

Biswas⁽¹⁾ e Proctor, Hawkins e Smith,⁽²⁾ a redutibilidade das pelotas de minério de ferro é afetada pela porosidade inicial (micro e macro poros, poros abertos e/ou fechados) e a que acompanham o processo de redução. Com relação ao inchamento, Sharma, Gupta e Prakash⁽³⁾ propuseram que a porosidade possui uma relação linear com o inchamento máximo obtido durante a redução, neste caso os poros funcionam como sítios para nucleação e crescimento do ferro fibroso, *iron whisker*, que é o principal causador do inchamento.

2.1 Adsorção Física por Nitrogênio

A adsorção gasosa é o fenômeno resultante de interações físicas ou químicas entre as moléculas do gás e os átomos da superfície de um sólido. De acordo com Lowell e Shields⁽⁴⁾ o método de adsorção gasosa permite obter informações sobre a estrutura interna de poros, desde que conectados à superfície, seu formato e dimensões, seu volume e distribuição assim como a sua contribuição para incremento da área superficial. O processo de adsorção física pode ser esquematizado conforme a Figura 1.

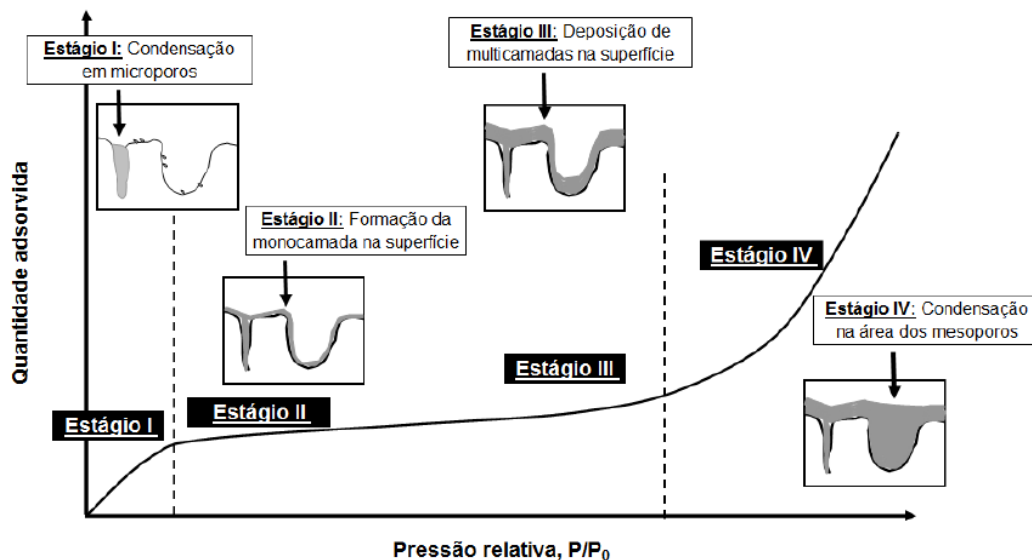


Figura 1. Ilustração do processo de adsorção física e a respectiva isoterma segundo Pena, Vieira e Silva⁽⁵⁾.

De acordo com Santili e Pulcinelli⁽⁶⁾ e Lowell e Shields,⁽⁴⁾ para um sólido de composição e textura definidas cuja superfície esteja limpa, o volume (V) adsorvido a temperatura constante (T) depende da pressão parcial de equilíbrio (P) e da energia potencial de interação entre o vapor adsorbato e a superfície adsorvente (E), de tal forma que:

$$V = f(P/P_0, E)_{T, \text{ gás, sólido},} \quad (1)$$

Essa equação representa uma isoterma de adsorção (Figura 1), que pode ser obtida experimentalmente medindo a quantidade de gás adsorvido para valores crescentes de pressão até atingir a saturação ($P/P_0 = 1$), onde todo gás é condensado. Fazendo se o caminho inverso, a partir de P_0 , obtém-se a isoterma de dessorção.

Segundo Sing et al.,⁽⁷⁾ no contexto da adsorção física, é possível classificar os poros de acordo com seu tamanho como:

- poros cuja largura exceda 50 nm (0,05 μm) são chamados de macroporos;
- poros cuja largura esteja entre 2 nm (0,002 μm) e 50 nm (0,05 μm) são chamados de mesoporos; e
- poros cuja largura não exceda 2 nm (0,002 μm) são chamados de microporos.

O modelo BET (Brunauer Emmett e Teller) é o mais utilizado para determinação da área superficial de materiais sólidos. Além deste parâmetro também é possível obter o volume e tamanho médio dos poros. A constante C de BET é outro parâmetro obtido por este modelo e está relacionada à energia de adsorção na primeira camada adsorvida. A equação de BET é uma equação de uma reta do gráfico de $1/[W(P_0/P) - 1]$ versus P/P_0 , usando o nitrogênio como adsorbato, onde o termo “W” é o volume de gás adsorvido.

Além do modelo de BET, o modelo DFT (teoria de densidade funcional) tem sido largamente utilizado para caracterização de materiais macroporosos, conforme Kruk, Jaroniec e Berezniński,⁽⁸⁾ Ryu, Zheng e Wang⁽⁹⁾ e Ryu et al.⁽¹⁰⁾ Trata-se de uma abordagem onde é considerada a interação entre o material adsorvente e o adsorbato, além de diferentes geometrias de poros. Em particular, a teoria descreve uma explicação razoável do comportamento do fluido confinado nos poros e das interações entre o fluido, gás e líquido, e a superfície do sólido.

2.2 Picnometria e Microscopia Quantitativa

Segundo Diniz, Balzuweit e Mohallem,⁽¹¹⁾ a porosidade total de um sólido pode ser obtida pela diferença entre a sua densidade volumétrica e a sua densidade verdadeira, sendo que estes dados são utilizados como complemento aos resultados obtidos através de ensaios de adsorção física por Nitrogênio.

A microscopia quantitativa fornece meios de quantificar a microestrutura. Segundo Padilha e Ambrozio Filho,⁽¹²⁾ ao se observar uma microestrutura no microscópio tem-se uma descrição qualitativa dos diferentes microconstituintes e dos defeitos presentes. O método da contagem de pontos consiste em se dispor uma rede de pontos sobre uma determinada área de microestrutura. O número de pontos que estão sobre as áreas de interesse dividido pelo número de pontos totais fornece o valor da quantidade da fase. O processo deverá ser repetido em diferentes regiões da amostra.

2.3 Pelotas de Minério de Ferro Estudadas

Neste trabalho foi caracterizada a estrutura de poros de três tipos diferentes de pelotas de minério de ferro comerciais para alto-forno. As suas principais características físicas, químicas e metalúrgicas típicas encontram-se descritas na Tabela 1.

As amostras foram coletadas no *stock house* do Alto-Forno 2 da Arcelormittal Inox Brasil S.A. ao longo do ano de 2009. As amostras foram quarteadas e separadas para os ensaios de adsorção física, picnometria de hélio e mercúrio e microscopia quantitativa.

Os ensaios de adsorção física foram realizados no Laboratório de Materiais Cerâmicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG. O equipamento utilizado foi o ASAP 2020 V (*Accelerated Surface Area and*

Porosimetry) do fabricante Micromeritics Instrument Corporation e o *software* para aquisição e tratamento dos dados utilizado foi o ASAP 2020 V. 3.03. Neste mesmo laboratório realizou-se também os ensaios de picnometria de hélio e mercúrio. O equipamento utilizado foi o *Multipycnometer* do fabricante Quantachrome Instruments Corporation. A microscopia quantitativa foi realizada a partir de imagens obtidas no MEV, modelo X'Pert PRO MPD do fabricante Philips Electronics N.V., existente no centro de pesquisa da Arcelormittal Inox Brasil S.A..

Tabela 1. Principais características físicas, químicas e metalúrgicas típicas das pelotas de minério de ferro estudadas

Características físicas			
	Pelota A	Pelota B	Pelota C
Tamanho, 95 % na faixa (mm)	9,52 – 12,70	9,52 – 15,90	9,52 – 15,90
Resistência a compressão (dNa/P)*	288	250	291
Características químicas			
	Pelota A	Pelota B	Pelota C
Teor de Fe (%)	65,0	65,6	65,7
Teor de SiO ₂ (%)	3,04	2,38	2,37
Teor de CaO(%)	2,37	2,51	2,46
Teor de Al ₂ O ₃ (%)	0,87	0,96	0,64
B2 (CaO /SiO ₂)	0,78	1,05	1,06
Características metalúrgicas			
	Pelota A	Pelota B	Pelota C
Grau de inchamento (%)	18,3	14,7	12,4
Grau de redução (%)	73,0	73,7	68,8

* daN/p: Decanewton por pelota

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 2 mostra as isotermas de adsorção para os três tipos de pelotas de minério de ferro estudadas. A pelota C foi a que adsorveu o maior volume total de gás, seguida da pelota B e da pelota A, respectivamente.

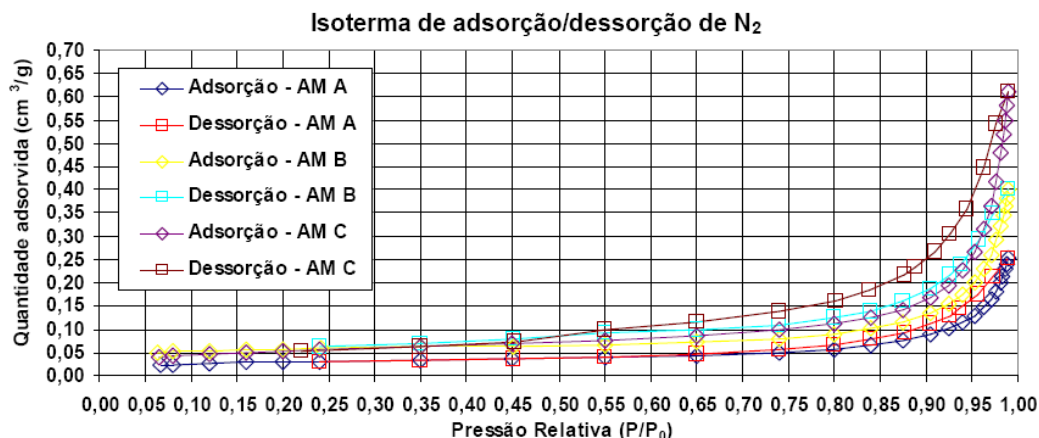


Figura 2. Isotermas de adsorção e dessorção obtidas para as pelotas de minério de ferro A, B e C, fragmentadas.

Pode-se observar que as curvas apresentam um formato típico e característico que pode ser atribuído ao tipo de material estudado e as interrelações entre a superfície e o gás utilizado no ensaio, no caso o N₂. De acordo com a IUPAC as curvas obtidas

assemelham-se ao formato da curva do tipo III que é uma característica de materiais macroporosos, ou seja, com tamanho de poros maiores do que 50 nm (0,05 μm). A Tabela 2 mostra os resultados da área superficial, volume de poros, diâmetro médio de poro, e constante “C” obtidos pelo modelo BET para as pelotas de minério de ferro estudadas.

Tabela 2. Resultados da área superficial, volume de poros, diâmetro médio de poro obtidos pelo modelo BET para as pelotas estudadas (amostras A, B e C).

Amostra	Área superficial (m^2/g)	Volume de poros (cm^3/kg)	Diâmetro médio de poro (nm)	Constante “C” de BET	R ² curva de BET
AM A	0,106	0,329	12	128	0,9996
AM B	0,211	0,540	10	324	0,9995
AM C	0,188	0,839	18	99	0,9997

A Figura 3 mostra a distribuição de tamanho de poros para os três tipos de pelotas obtidas através do modelo DFT. Nota-se um volume máximo de poros de até 127 nm, sendo observada uma maior concentração de poros na região dos macroporos (poros maiores que 50 nm). Observa-se um maior volume de poros na pelota C, seguida da pelota B e por último a pelota A.

Distribuição de tamanho de poros pelo modelo DFT

pelotas de minério de ferro (A, B e C)

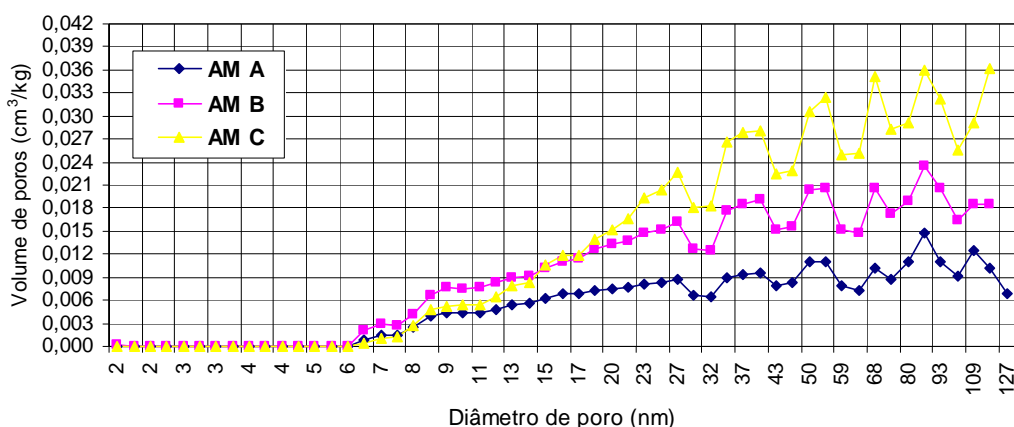


Figura 3. Distribuição de tamanho de poros para os três tipos de pelotas, na forma fragmentada e pulverizada, obtida através do modelo DFT.

A análise dos dados obtidos pelos modelos BET e DFT permitiu estimar a quantidade de poros caracterizados pela técnica de adsorção física. Logo, a quantidade de poros com até 127 nm de diâmetro para a pelota A foi de 0,4%, para a pelota B foi de 0,5% e para pelota C foi de 0,9%.

As técnicas de picnometria de mercúrio e hélio foram utilizadas para obtenção das densidades volumétrica e verdadeira das pelotas, respectivamente. A partir destes dados foi calculada a porosidade total. A Tabela 3 mostra os resultados de densidade e porosidade total para as pelotas estudadas.

Tabela 3. Resultados de densidade volumétrica e verdadeira, e porosidade total para cada um dos tipos de pelotas estudadas, pelota A, B e C.

Pelota	Densidade volumétrica (g/cm ³)	Densidade verdadeira (g/cm ³)	Porosidade Total (%)
A	3,18	5,13	38
B	3,34	5,09	34
C	3,69	5,05	27

Por meio da análise das imagens obtidas no MEV e da microscopia quantitativa foi possível obter a fração de poros destas imagens. O aumento das imagens escolhido foi de 100 x, sendo possível contar poros maiores que 20 µm. Os resultados obtidos foram semelhantes aos da porosidade total, ou seja, a pelota A, 28%, foi a que apresentou maior porosidade seguida da B, 22%, e por último a C, 12%.

A Figura 4 mostra imagens obtidas no MEV para as pelotas de minério de ferro estudadas e para sinter de minério de ferro. Nota-se, para o sinter, uma estrutura pouco porosa quando comparada a estrutura das pelotas estudadas.

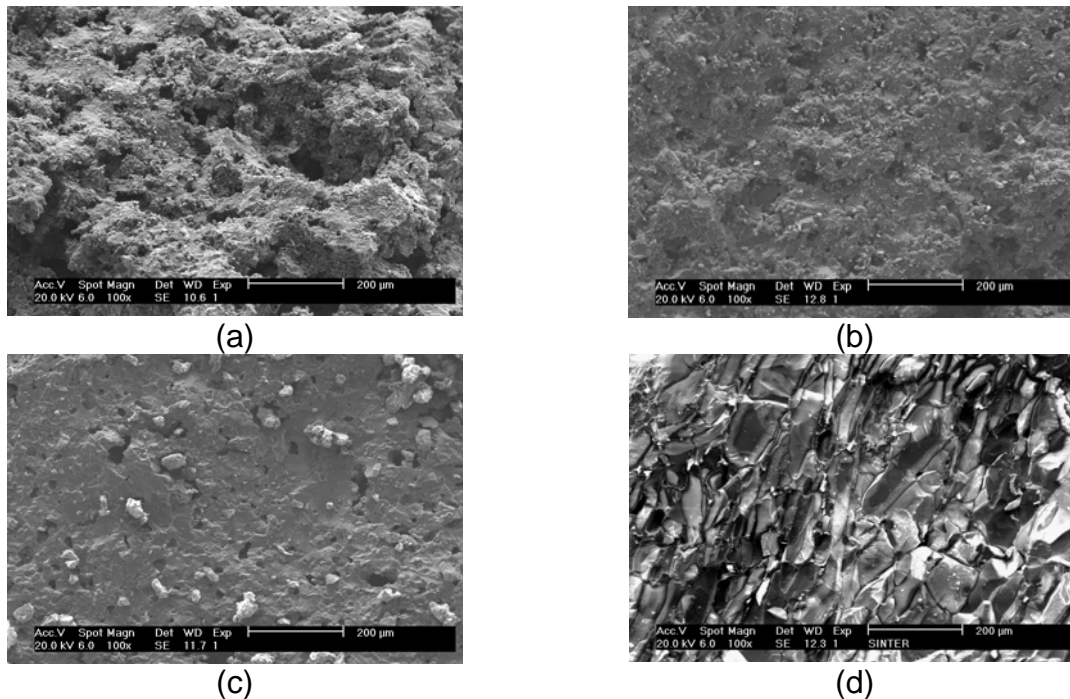


Figura 4. Imagens obtidas no MEV com aumento de 100 x. (a) pelota A, (b) pelota B, (c) pelota C e (d) sinter.

A porosidade obtida através da técnica de adsorção física foi o inverso do obtido para a porosidade total. Portanto, é de se esperar que a relação entre a porosidade menor que 127 nm com as propriedades metalúrgicas das pelotas seja, também, o inverso da relação observada na literatura. Deste modo, a medida que aumenta-se a quantidade de poros pequenos, menores que 127 nm, têm-se uma redução no inchamento e uma redução no grau de redução.

4 CONCLUSÃO

O estudo da porosidade de pelotas de minério de ferro para altos-fornos utilizando diferentes técnicas experimentais permitiu caracterizar a estrutura de poros destes

materiais em diferentes níveis de resolução. Através da análise dos resultados obtidos no presente trabalho é possível concluir que:

- a técnica de BET utilizada para caracterização da estrutura de poros de pelotas de minério de ferro comerciais mostrou-se eficaz, conforme observa-se nos valores da constante de BET “C” e para os valores R^2 da curva de BET;
- as isotermas de adsorção obtidas, segundo a classificação da IUPAC, foram do tipo III que são características de materiais macroporos;
- a partir do modelo DFT foi possível observar poros com até 127 nm de diâmetro. A quantidade de poros menores que 127 nm foi de 0,4%, 0,5% e 0,9%, respectivamente, para as pelotas A, B e C;
- por meio da picnometria de mercúrio e hélio obteve-se as densidades volumétrica e verdadeira para os três tipos de pelotas. Daí a porosidade total obtida foi de 38% para a pelota A, 34%, para B e 27% para C; e
- a técnica de microscopia quantitativa foi utilizada para determinação da porosidade observável em fotomicrografias obtidas no MEV. Através das imagens foi possível mensurar poros maiores do que 20.000 nm (20 μm). A porosidade obtida para essa resolução para as pelotas A, B e C foram, respectivamente, de 28%, 22% e 12%. Por diferença, a quantidade de poros entre 127 nm e 20.000 nm foi de 8%, 12% e 12%, respectivamente.

Agradecimentos

Os autores agradecem a ArcelorMittal Inox Brasil S.A. pelo apoio recebido durante a execução deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 BISWAS, A. K. **Principles of Blast Furnace Ironmaking**. Austrália: Cootha Publishing House, 1981. 528p.
- 2 PROCTOR, M.J., HAWKINS, J.R. and SMITH J.D. **Reduction of iron ore pellets in CO-CO₂-H₂-H₂O mixtures**. Ironmaking and steelmaking, vol. 19 (1992), N° 3, p. 194 – 200.
- 3 SHARMA, T., GUPTA R.C. and PRAKASH B. **Effect of porosity on the swelling behaviour of iron ore pellets and briquettes**. ISIJ International, vol. 31 (1991), N° 3, p. 312 – 314.
- 4 LOWELL, S. and SHIELDS, J.E. **Powder Surface Area and Porosity**. New York: Chapman and Hall, 2nd ed., 1984. 232p.
- 5 PENA, E. Q., VIEIRA, C. B., SILVA, C. A. e SILVA, F. G. **Aplicação do método de adsorção de nitrogênio para caracterização dos parâmetros de porosidade de pellet feed de minérios de ferro**. VII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE MINÉRIO DE FERRO, Ouro Preto, MG, Brasil. *Anais...* São Paulo: ABM, 2006. p. 473 – 482.
- 6 SANTILLI, C. V. e PULCINELLI, S. H. **Análise da textura de materiais cerâmicos a partir das isotermas de adsorção de gases**. Cerâmica, vol. 39 (1993). p. 11 – 16.
- 7 SING, K. S. W., EVERETT, D. H., HAUL, R. A. W., MOSCOU, L., PIEROTTI, R. A., ROUQUÉROL, J., and SIEMIENIEWSKA, T. **Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity**. Pure & Applied Chemistry (International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC), vol. 57 (1985), N° 4. p. 603 – 619.
- 8 KRUK, M., JARONIEC, M. and BEREZNITSKI, Y. **Adsorption Study of Porous Structure Development in Carbon Blacks**. Journal of Colloid and Interface Science. n. 1, 1996, Vol. 182, pp. 282-288.

- 9 RYU, Z., ZHENG, J. and WANG, M. **Porous Structure of Pan-Based Activated Carbon Fibers.** Carbon. n. 4, 1998, Vol. 36, pp. 427-432.
- 10 RYU, Z., ZHENG, J. and WANG, M., ZHANG, B. **Characterization of Pore Size Distributions on Carbonaceous Adsorbents by DFT.** Carbon. n. 8, 1999, Vol. 37, pp. 1257-1264.
- 11 DINIZ, C. F., BALZUWEIT, K. and MOHALLEM, N. D. S. **Alumina nanotubes: preparation and textural, structural and morphological characterization.** Journal of Nanoparticle Research, vol. 9 (2007), p. 293-300.
- 12 PADILHA, A. F., AMBROZIO FILHO, F. **Técnicas de Análise Microestrutural.** São Paulo, 1985, Ed. Hemus Ltda.