# EFEITO DA MAGNESITA NO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO \*

Thiago Pinto Silva<sup>1</sup> Beatriz Fausta Gandra<sup>2</sup> Wilhan Nunes da Costa<sup>3</sup>

#### Resumo

Este estudo teve como objetivo investigar o efeito da substituição da dolomita por magnesita como fonte de MgO no processo de sinterização. Em testes realizados em escala piloto, observou-se que a utilização de magnesita eleva a resistência mecânica do sínter. A diferença de resistência foi decorrente da formação de uma solução sólida entre magnésio e ferro durante a sinterização. No caso da dolomita, que é fonte tanto de cálcio quanto de magnésio, a solução sólida Mg-Fe promove o encapsulamento do cálcio no seu interior, o que dificulta a formação das fases mineralógicas que promovem o endurecimento do sínter. Assim, a participação do cálcio na formação das fases ligantes é inibida, limitando a resistência mecânica obtida. A magnesita, por sua vez, não apresenta cálcio em sua constituição, sendo esse elemento adicionado via calcário. Dessa forma, o efeito do encapsulamento do cálcio não ocorre, havendo grande disponibilidade desse elemento para a formação de fases ligantes, permitindo a obtenção de níveis mais elevados de resistência mecânica do sínter. Portanto, a substituição da dolomita pela magnesita mostrou-se viável, desde que a granulometria seja similar à da dolomita, com grande potencial de melhora produtiva da sinterização industrial.

Palavras-chave: Magnesita; Dolomita; Minério de ferro; Sinterização.

#### **EFFECT OF THE MAGNESITE IN THE SINTERING PROCESS**

#### Abstract

This study aimed to investigate the effect of the substitution of dolomite by magnesite in the sintering process. In pilot scale, it was observed that the use of magnesite increases the sinter's mechanical resistance. The difference in strength was due to the solid solution's formation between Mg and Fe during sintering. In the dolomite's case, which is a source of both calcium and magnesium, the solid solution Mg-Fe promotes the encapsulation of the calcium inside it, which makes tough to form the mineralogical phases that promote the hardening of the sinter. Thus, the calcium's participation in the formation of the binding phases is inhibited, limiting the mechanical resistance. Magnesite, on the other hand, does not have calcium in its constitution, being this element added by limestone. Thus, the calcium encapsulation effect does not occur, and there is great availability of this element for the binding phases formation, allowing higher levels of sinter's mechanical resistance. Therefore, the dolomite's substitution by magnesite proved viable, since the size distribution be similar each other, with great potential for productive improvement of industrial sintering.

**Keywords:** Magnesite; Dolomite; Iron ore; Sintering.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Membro da ABM; Eng. Metalurgista, MBA, Pesquisador, Centro de Pesquisa Usiminas; Ipatinga, MG, Brasil.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Membro da ABM; Eng. Metalurgista, M.Sc., Pesquisadora, Centro de Pesquisa Usiminas; Ipatinga, MG, Brasil.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Técnico em Metalurgia, Técnico em Pesquisa, Centro de Pesquisa Usiminas; Ipatinga, MG, Brasil.

25

# 1 INTRODUÇÃO

O óxido de magnésio é adicionado ao sínter para alterar as propriedades da escória primária (zona coesiva) e final no alto-forno [1], controlando o Índice de Degradação durante Redução (RDI), conforme pontuado por Inazumi [2], apesar de haver relatos de prejuízos na resistência mecânica do sínter [3]. Além disso, a fonte mineral deste composto é outro fator determinante para o comportamento do processo e dos consumos específicos.

Atualmente, a fonte de MgO utilizada nas sinterizações da Usiminas é a dolomita. O seu uso foi possível em virtude da deterioração química (elevação da sílica) dos minérios. No trabalho desenvolvido em 2009, Scudeller [4] mostrou a viabilidade técnica da substituição do serpentinito (fonte de MgO e SiO<sub>2</sub>) pela dolomita (fonte de MgO e CaO), reduzindo o teor de sílica que fora elevado no sínter, sem alterar os indicadores produtivos.

Outra alternativa como fonte mineral de magnésio é a magnesita. Neste contexto, foi avaliado, em escala piloto, o efeito da substituição da dolomita pela magnesita no processo de sinterização.

# 2 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 2.1 Composições químicas e granulométricas das matérias-primas

Foram caracterizadas quatro amostras de magnesitas e uma de dolomita, cujas características químicas e granulométricas são apresentadas nas Tabelas 1 e 2. Essas amostras foram usadas como fonte de MgO na fabricação de cinco sínteres. Além disso, apresentam-se as características do calcário, cuja proporção também foi alterada em razão da basicidade ter sido considerada invariável. Na Figura 1 são mostrados os termogramas dessas fontes.

Fonte de MgO		MgO	CaO	PPC	SiO <sub>2</sub>	$AI_2O_3$	<b>Fe</b> total	FeO	MnO
	A	45,8	0,4	48,9	4,0	0,6	0,3	-	0,2
Magnaalta	В	43,6	0,5	46,0	3,9	0,5	3,1	0,3	0,4
waynesita	С	44,7	0,3	49,8	2,0	0,5	1,2	0,2	0,4
	D	44,4	0,4	46,9	6,4	0,6	0,3	0,2	0,1
Dolomita		16,9	35,5	45,0	2,1	0,4	0,3	0,2	-
Calcário		0,3	55,4	42,7	1,0	0,2	0,3	-	-

Tabela 1. Composição química das fontes de CaO e MgO (% em massa)

<b>I abela 2.</b> Distribuição granulometrica das iontes de CaO e MgO (% em mas	ção granulométrica das fontes de CaO e MgO (% em	as fontes de CaO e MgO (% em massa)
---	--	-------------------------------------

Fonte de MgO		>6,35 mm	(6,35~1) mm	(1~0,5) mm	(0,5~0,105) mm	<0,105 mm
	А	0,04	39,15	35,24	23,68	1,89
Magnasita	В	0	71,10	22,81	5,54	0,55
Magnesita	С	0	63,39	28,29	7,94	0,38
	D	0	0	0	12,64	87,36
Dolomita		1,25	68,65	14,45	10,37	5,28
Calcário		0,71	62,84	8,92	7,16	20,37



26



### 2.2 Fabricação do sínter em escala piloto

O sínter fabricado com a dolomita foi utilizado como referência. Para isso, a massa de retorno adicionada foi igual à massa de saída para 3,1% de combustível sólido, fixando-o nos demais sínteres e deixando o balanço de retorno (ou rendimento do produto) como variável. As proporções das matérias-primas utilizadas na fabricação dos sínteres pilotos, apresentadas na Tabela 3, foram calculadas mantendo constante no sínter os teores de MgO e de MnO, bem como a basicidade binária (CaO/SiO<sub>2</sub> em 1,7). Coque e antracito foram os combustíveis sólidos usados na proporção de 50%. Esse teste foi realizado em triplicata.

		Mistura parcial (%)							
Matérias	s-primas	Nível							
	•	I (referência)	II		IV	V			
	А	26,5							
	В		15	5,5					
	С		8	,6					
Minária da farra	D		8	,2					
	E		6	,7					
	F		3	,8					
	G		1	,9					
	Н	0,7							
	Calcário	6,3	9,4	9,5	9,4	9,8			
	Dolomita	5,2	5,2 -						
Fundanta	Magnesita A	-	1,9		-				
Fundente	Magnesita B	- 1,9				-			
	Magnesita C		1,9	-					
	Magnesita D	-				1,9			
Aglomerante	Cal virgem		2,0						
	Minério de Mn	0,4	0,3	0,3	0,3	0,4			
	Pó do alto-forno	1.		,0					
	Rejeito industrial	1,0							
Adições	Degradado (sínter	10.0							
	<5 mm)		IC IC	,0					
	Pó da sinterização		1	,0					
	Carepa	1,0							

Tabela 3. Proporção das matérias-primas utilizadas na sinterização piloto

A fabricação do sínter foi realizada em três etapas: (i) aglomeração a frio; (ii) aglomeração a quente (sinterização na panela) e (iii) degradação do sínter.

A primeira etapa, aglomeração a frio, objetivou formar agregados a partir da ação aglomerante da cal virgem e água. Para isso, a mistura total foi levada ao misturador intensivo, visando homogeneizar e iniciar a aglomeração, sendo adicionados 80% da água total. Em seguida, a mistura prosseguiu para o tambor aglomerador para o crescimento dos agregados. Neste momento, adicionou-se a água restante (20%). Os parâmetros adotados nestes equipamentos são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros dos equipamentos utilizados na aglomeração a frio								
Equipamento	Parâmetros	Valor						
	Tempo de residência	1 min						
Micturador intensivo	Rotação do elemento misturador	350 RPM						
wisturador intensivo	Diâmetro do elemento misturador	350 mm						
	Proporção da água adicionada	80%						
	Tempo de residência	6 min						
Tambor	Rotação	14 RPM						
	Proporção da água adicionada	20%						

Imediatamente após a aglomeração a frio, determinou-se a umidade para garantir que a mistura total apresentasse 7%. Em seguida carregou-se a mistura aglomerada na panela de sinterização evitando, ao máximo, a compactação do leito.

A segunda etapa, aglomeração a quente ou sinterização, visou submeter a mistura total aglomerada a frio ao processamento térmico para fabricar o bolo de sínter. Com a mistura na panela, iniciou-se a ignição por meio da queima do gás de coqueria (COG) com o ar. O tempo final da queima ocorreu a partir da redução de temperatura em 1°C em relação à temperatura máxima. Essa temperatura foi medida por um termopar situado abaixo da grelha. Neste momento foi iniciado o resfriamento do bolo de sínter reduzindo a depressão de 1600 mmH<sub>2</sub>O para 600 mmH<sub>2</sub>O, até o termopar (citado anteriormente) indicar 60°C. Na Tabela 5 são apresentados os parâmetros adotados no processo de sinterização em escala piloto.

Tabela 5. Parâmetros do ensaio de sinterização piloto

Parâmetros	Valor			
Altura da panela	520 mm			
Diâmetro da panela	300 mm			
Volume da panela	0,0346 m <sup>3</sup>			
Relação ar / COG ( <i>Coke Oven Gas</i> )	5,2			
Altura do <i>bedding</i>	30 mm			
Massa do <i>bedding</i>	3 kg			
Tempo de ignição	1 min			
Depressão durante ignição	600 mmH <sub>2</sub> O			
Depressão durante a queima	1600 mmH₂O			
Depressão durante o resfriamento	600 mmH₂O			

Após o resfriamento do bolo de sínter piloto, prosseguiu-se para a terceira etapa (degradação do sínter), simulando os esforços exercidos no bolo produzido industrialmente. Para isso, levou-se o bolo no equipamento usado no teste *Shatter,* deixando-o cair a uma altura de 2 m para representar o impacto mecânico. Em seguida, foi levado ao tambor usado no teste *Tumbler* para simular o esforço por abrasão, sendo submetido a 5 voltas.

Posteriormente à degradação, o sínter foi classificado em peneiras com malhas de 50 mm; 25 mm; 10 mm e 5 mm para o cálculo dos indicadores produtivos, conforme equações (1) a (5).

$$\eta 1 = \text{Rendimento produto(\%)} = \frac{>5\text{mm sinter (kg)} - \text{bedding(3kg)}}{\text{massa do bolo(kg)} - \text{bedding(3kg)}} *100$$
(1)

$$\eta 2 = \text{Rendimentomistura total}(\%) = \frac{\text{massa do bolo}(kg) - \text{bedding}(3kg)}{\text{massa da mistura total seca (kg)}} * 100$$
(2)

$$FFS\left(\frac{mm}{min}\right) = \frac{altura \, da \, camada \, (mm)}{tempo \, de \, sinterização \, (min)}$$
(3)

Densidade 
$$\left(\frac{t}{m^3}\right) = \frac{\text{massa da mistura na panela}(t)}{\text{volume da panela}(m^3)}$$
 (4)

$$\text{Produtividade}\left(\frac{t}{\text{dia.m}^2}\right) = \text{densidade}\left(\frac{t}{\text{m}^3}\right) \times \eta_1 \times \eta_2 \times \text{FFS}\left(\frac{m}{\text{dia}}\right)$$
(5)

Em que:

- FFS é Front Flame Speed (velocidade da frente de queima) e
- densidade é a *bulk* referente à mistura na panela.

Mediu-se a resistência mecânica ao impacto e a abrasão do sínter utilizando as normas JIS M8711 (*Shatter Test*) [5] e JIS M8712 (*Tumbler Test*) [6], respectivamente. O ensaio RDI aplicado ao sínter segue a norma ISO 4696-1 [7].

### 2.3 Avaliação microestrutural do sínter

Para visualizar o estado das partículas fontes de MgO (dolomita e magnesita) no sínter, foram utilizados os microscópios do tipo óptico (luz refletida) e eletrônico de varredura acoplado com dispositivo para a espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

## **3 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### 3.1 Comportamento das misturas com magnesitas na sinterização piloto

A composição química dos sínteres fabricados é apresentada na Tabela 6 e os efeitos das misturas com as magnesitas nos indicadores da sinterização piloto são apresentados na Tabela 7 e nas Figuras 2 a 4.

Fonte de MgO		Nível	FeT	FeO	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	$AI_2O_3$	MnO
Dolomita		I	57,3	2,9	5,2	8,8	1,17	1,00	0,60
	Α	11	57,9	3,3	5,2	8,6	1,14	1,07	0,60
Magnesita	В		56,8	3,2	5,2	8,9	1,16	0,99	0,58
	С	IV	58,1	3,5	5,2	8,7	1,14	1,16	0,52
	D	V	57,8	3,3	5,4	9,0	1,14	1,04	0,64

Tabela 6. Composição química dos sínteres

Nível	I	I	III	IV	V		
Eanta da MaQ	Delemite	Magnesita					
Forme de MigO	Doionita	А	В	С	D		
Mistura total seca (kg)	71,0	71,2	71,8	72,3	70,0		
Bolo de sínter (kg)	67,8	68,0	67,4	69,2	66,9		
Sínter >5 mm (kg)	53,5	54,2	53,7	56,2	51,2		
Sínter <5 mm (kg)	14,3	13,8	13,7	13,0	15,7		
Tempo de sinterização (min)	27,3	26,0	25,5	25,6	26,8		
Balanço de retorno (input/output)	1,04	1,10	1,10	1,19	0,94		

Tabela 7. Resultados da sinterização piloto









Figura 3. Fatores que compõem a equação da produtividade.



Figura 4. Perfil térmico medido na caixa de vento da máquina piloto.

A substituição da dolomita por magnesitas com granulometria similar (A, B e C) melhorou notadamente o nível produtivo da sinterização piloto e a qualidade do sínter. Por outro lado, a alteração pela Magnesita D prejudicou esses indicadores, mostrando que a granulometria mais fina que a da dolomita é inadequada para o processo.

O aumento da produtividade decorreu do deslocamento mais rápido da frente de queima e do maior rendimento do produto. No caso da Magnesita D, houve ligeiro aumento da velocidade da frente de queima. Mas, o rendimento do produto foi consideravelmente reduzido, refletindo na queda da produtividade.

No que tange a resistência mecânica do sínter, a troca pelas Magnesitas A, B e C beneficiou os seus indicadores, *tumbler index* e *shatter index*. Todavia, a Magnesita D fragilizou consideravelmente o sínter, conforme seus valores de *tumbler* e *shatter*.

Finalmente, o indicador metalúrgico RDI melhorou com as Magnesitas A, B e C e não foi alterado de maneira significativa com a Magnesita D. Segundo Inazumi [2], esse indicador é melhorado com a adição MgO que ao reagir com ferro estabiliza a magnetita secundária, reduzindo a formação da hematita secundária esqueletiforme, tida como precursora desse fenômeno.

Os perfis térmicos do processo de sinterização com as magnesitas atingiram patamares de temperatura acima daquela mostrada pelo sínter com a dolomita. Isto é um reflexo de que houve sobra de energia no processo e, devido a isto, foi observada melhora na resistência mecânica e rendimento do sínter.

Entretanto, mesmo com o ambiente propício para a melhora desses indicadores, o efeito negativo da maior superfície específica da Magnesita D mostrou ser superior àquele ambiente. Portanto, o calor não foi suficiente para garantir o nível de qualidade e produtivo da sinterização, obtido no nível referência (I - dolomita). Além disso, a forma como a matéria-prima se comporta na microestrutura do sínter indica ser tão importante quanto o calor necessário para a sua fabricação.

#### 3.2 Análise microestrutural dos sínteres

As microestruturas dos sínteres fabricados com a dolomita e com a Magnesita C (escolhido em razão do melhor desempenho na sinterização piloto) revelaram diferenças e semelhanças que explicam o comportamento mecânico dos sínteres.

Na Figura 5 é mostrada a Região A no sínter com a dolomita parcialmente reagida que pôde ser dividida em quatro partes. A partir do mapeamento, EDS e morfologia, Figuras 6 e 7 e Tabela 8, foi possível estimar algumas fases. Notou-se a presença de dois tipos de magnetita com morfologia diferente, sendo uma (Mg1) mais uniforme que a outra (Mg2). De acordo com Higuchi [8] ambas são soluções sólidas

de magnésio ferrita, contudo, de origens distintas, sendo a Mg1 oriunda da difusão entre o magnésio e a hematita durante aquecimento e a Mg2 oriunda da precipitação do líquido de sinterização. No caso do sínter com a magnesita, também foi possível distinguir quatro partes na Região B da partícula fonte de MgO parcialmente reagida (Figura 8). O mapeamento e a análise pontual da composição química (EDS) são mostrados nas Figuras 9 e 10 e na Tabela 9.



Figura 5. Região A do sínter mostrando uma partícula de dolomita parcialmente reagida (Parte 1).



Figura 6. Mapeamento da Região A do sínter com dolomita.



a) Geral

b) Região 1



Figura 7. EDS aplicado em pontos da Região A do sínter com dolomita. Tabela 8. Composição química determinada por EDS na região da dolomita





a) Geral b) Região B Figura 8. Região do sínter com uma partícula de magnesita parcialmente reagida.







C) Região 2

Figura 10. EDS aplicado em pontos da Região B do sínter com magnesita.

Parte	Ponto	Fe	Mg	Ca	Si	AI	Fase (possível)
	1	2,0	58,9	1,0	0,1	0,1	Óxido de magnésio
1 (magnesita)	2	52,6	10,8	1,7	0,4	1,6	Magnetita (Magnésio ferrita – Mg1)
	3	1,3	7,0	33,2	18,1	0,0	Silicato de cálcio
	4	7,7	37,4	9,0	5,0	0,3	Óxido de magnésio
2 (22222)	5	58,8	7,9	0,9	0,2	1,3	Magnetita
z (casca)	6	66,5	2,1	1,6	0,0	0,7	(Magnésio ferrita – Mg1)
	7	39,5	0,1	15,1	6,5	2,4	
	8	41,4	0,2	18,7	6,7	1,8	Silico Ferrite of Calcium
	9	48,6	0,4	11,8	4,8	2,3	Aluminum (SFCA)
2	10	35,4	0,2	17,9	7,6	1,8	
3	11	65,9	1,5	2,1	0,0	0,6	Magnatita acoundária
	12	66,3	1,3	1,7	0,1	0,7	Magnetita secundaria
	13	68,4	0,0	0,1	0,1	0,6	Hematita secundária
	14	67,0	1,3	1,7	0,1	0,6	Magnetita secundária
4	15	35,6	0,2	16,6	6,6	4,0	Bolsa de escória

Tabela 9. Composição química determinada por EDS na região da magnesita

Partículas parcialmente reagidas de minério de ferro na microestrutura do sínter são necessárias para se atingir o comportamento metalúrgico mais adequado ao altoforno. Contudo, é desejável que as partículas dos fundentes, principalmente de calcário, participem completamente das reações, aumentando o volume do líquido de sinterização.

Por outro lado, o MgO possui dificuldade em ser dissolvido no líquido de sinterização em razão da afinidade química entre o magnésio e o ferro, conforme pontuado por Inazumi [2] e verificado nos resultados desse estudo. Higuchi [8] complementa que na dolomita ocorre a formação da magnetita densa (solução sólida Mg1) ao seu redor que encapsula o cálcio, impedindo-o de participar da matriz de escória que enrijece o sínter. Na magnesita, também, formou-se a casca (Mg1), a principio identificada ao microscópio óptico como magnetita. Porém, ao MEV mostrou se tratar da solução sólida magnésio ferrita.

Apesar de ambas ocorrerem a formação da casca, somente no caso da dolomita houve impedimento do cálcio em formar a matriz de escória. Entretanto, a substituição da dolomita pela magnesita, ao implicar que todo o cálcio fosse oriundo do calcário, possivelmente elevou o volume, o teor de cálcio no líquido e a proporção de SFCA, favorecendo à resistência mecânica do sínter.

## 4 CONCLUSÃO

Foi investigado, em escala piloto, o efeito da substituição da dolomita por Magnesitas (A, B, C e D) nos indicadores de processo da sinterização.

- A utilização de uma fonte exclusiva de MgO (magnesita) com granulometria similar (A, B e C) à da dolomita melhorou a produtividade, consideravelmente a resistência mecânica e o RDI do sínter. Entretanto, o tipo (Magnesita D) com alta superfície específica prejudicou esses indicadores (exceto o RDI) mesmo com o ambiente propício (sobra de calor) para a melhora desses indicadores.
- A substituição da dolomita pela magnesita, ao implicar que todo o cálcio fosse oriundo do calcário e evitar o encapsulamento do cálcio ocorrido com o uso da dolomita, possivelmente elevou o volume, o teor de cálcio no líquido e a proporção de SFCA, favorecendo à resistência mecânica do sínter.

### Agradecimentos

Agradecimento especial aos engenheiros Edilson Pinto Honorato e José de Souza Carvalho.

## REFERÊNCIAS

- 1 Geerdes M, Toxopeus HE, Vliet CVD. Modern blast furnace ironmaking an introduction. Segunda edição. Mekelweg: IOS Press Delft University Press; 2009.
- 2 Inazumi T. Applied mineralogical studies on self-fluxing sinter of iron ores: relationship between the mineralogical properties of hematite and size degradability during the reduction of sinter [tese de doutorado]. Universidade de Tóquio; 1975.
- 3 Barrie DJ, Carmichael IF, Kinloch ED. Iron Steel Institute. In: Panigrahy. S. C.; Verstraeten, P, Dilewijns, J. Effect of MgO addition on strenght characteristics of iron ores sinter. Ironmaking and steelmaking. 1984;11(1):17-22.
- 4 Scudeller LAM, Silva BV, Honorato EP, Tetti U. Utilização da dolomita como fonte exclusiva de MgO nas sinterizações da Usiminas. In: Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-Primas. Anais do 39º Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro; 2009; Ouro Preto, Brazil. São Paulo: ABM; 2010. p.1-11.
- 5 Japanese Industrial Standard. JIS M 8711: test method for determination of shatter strength of iron ore sinter. Tóquio: JIS; 1987.
- 6 Japanese Industrial Standard. JIS M 8712: Test method for determination of tumbler strength of iron ores. Tóquio: JIS; 1993.
- 7 International Organization for Standardization. ISO 4696-1: Iron ores for blast furnace feedstocks: determination of low-temperature reduction-disintegration indices by static method Part1: reduction with CO, CO2, H2 and N2. Genebra: ISO;2007.
- 8 Higuchi K, Tanaka T, Sato T. Reaction behavior of dolomite accompanied with formation of magnetite solid solution in iron ore sintering process. ISIJ International. 2007;47(5):669-678.