

# EFEITO DA TEMPERATURA *LIQUIDUS* DA ESCÓRIA NO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE NÓDULOS DE FERRO CARBONO<sup>1</sup>

Alberto Eloy Anduze-Nogueira<sup>2</sup>  
Marcelo Breda Mourão<sup>3</sup>  
Cyro Takano<sup>3</sup>

## Resumo

A obtenção de nódulos de ferro a partir de pelotas auto-redutoras depende muito das condições de carburação da fase metálica, após a redução. Este trabalho procura entender a relação existente entre a temperatura *liquidus* da escória e a carburação do ferro obtido. Estudaram-se 4 tipos diferentes de escória, simulando-se duas com escória de alta temperatura *liquidus* (2273 K e 1873 K) e duas com baixa temperatura *liquidus* (ambas a 1573 K). Verificou-se que para uma efetiva carburação da fase metálica (com liquefação), a 1673 K, é necessário que a “escória” formada apresente também uma temperatura *liquidus* baixa.

**Palavras-chave:** Auto-redução; Nódulos de ferro; Escória; Temperatura *liquidus*.

1 60° Congresso Anual da ABM-Internacional, 25 a 28 de julho de 2005, Belo Horizonte-MG-Brasil.

2 Membro da ABM, pós-graduando do Depto. Eng. Metalúrgica e de Materiais da EP-USP

3 Membro da ABM, Professor Livre-Docente do Depto. Eng. Metalúrgica e de Materiais da EP-USP

# 1 INTRODUÇÃO

O presente trabalho objetiva estudar a relação existente entre a temperatura *liquidus* da escória formada durante a redução de minério de ferro por carbono em pelotas auto-redutoras e a obtenção de nódulos de ferro carbono por tratamento deste tipo de pelota.

## 1.1 Composição da Escória

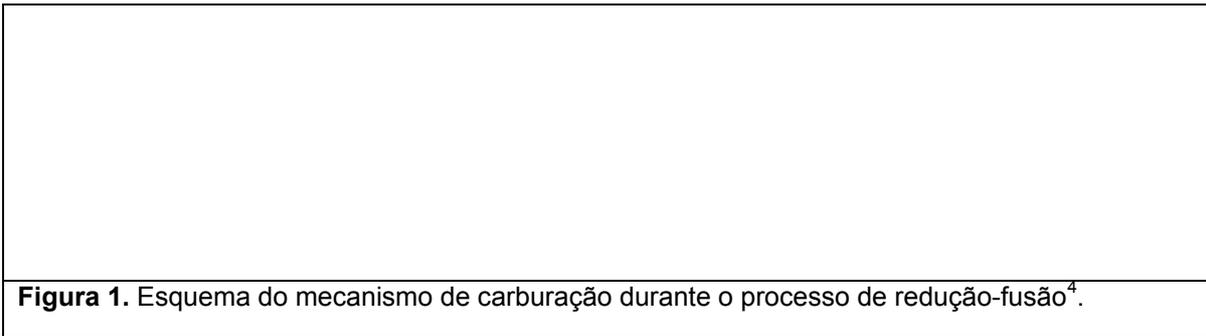
A composição da escória a ser formada no processo de auto-redução irá depender da composição das cinzas do redutor, da ganga do minério e da composição do aglomerante eventualmente usado. Shimizu<sup>1</sup> estudou a dissolução do  $\text{Fe}^{2+}$  na camada de escória da pelota auto-redutora, reportando estar abaixo de 3% em massa. Este resultado dá uma idéia do grau de redução atingido pelo minério, e das vantagens da técnica na preservação do refratário, devido ao baixo teor de óxidos de ferro na escória.

## 1.2 Efeito da Escória no Processo de Fusão

É de consenso entre vários autores<sup>1,2,3</sup> que para se atingir a fusão da pelota auto-redutora, é necessário atingir-se simultaneamente a temperatura *liquidus* da liga ferro-carbono formada, e também a temperatura *liquidus* da escória. É sugerido que a manufatura de pelotas auto-redutoras, visando à obtenção de nódulos de ferro metálico perfeitamente separados da escória, deve contemplar o ajuste da composição da escória de maneira a que sua temperatura *liquidus* seja compatível com aquelas temperaturas atingidas no processo, como condição imprescindível ao sucesso do processo. Este resultado oferece novas alternativas na produção de ferro carbono<sup>1</sup>.

Um trabalho interessante sobre o efeito da escória no processo de carburagem do ferro foi realizado por Ohno<sup>4</sup>. Ele concebeu uma interessante experiência, na qual colocava uma amostra de grafita e ferro metálico separadas por uma amostra de escória, a qual continha entre 10 a 40% em massa de  $\text{FeO}$ . O seu objetivo era simular as condições da zona coesiva de alto forno. A explicação é como segue: quando o óxido de ferro contido na escória entra em contato com o carbono sólido, ele é imediatamente reduzido e uma partícula de Fe e uma bolha de CO é formada como mostra a figura 1.1 (a).

A partícula de Fe é simultaneamente carburada pelo carbono e se liquefaz na interface escória-carbono. A partícula líquida de Fe-C é transportada da interface escória-carbono para a interface escória-ferro devido ao fluxo de escória baseado na diferença de tensão superficial (efeito Marangoni) como é mostrado na figura 1.1 (b). A partícula líquida de Fe-C coalesce imediatamente na superfície do ferro e o carbono se difunde como indicado na Figura 1 (c). O ferro reduzido se carburaria continuamente pela repetição desta seqüência. A concentração de carbono na interface ferro-escória nas fases iniciais do processo estaria na faixa de 0,3% em massa.



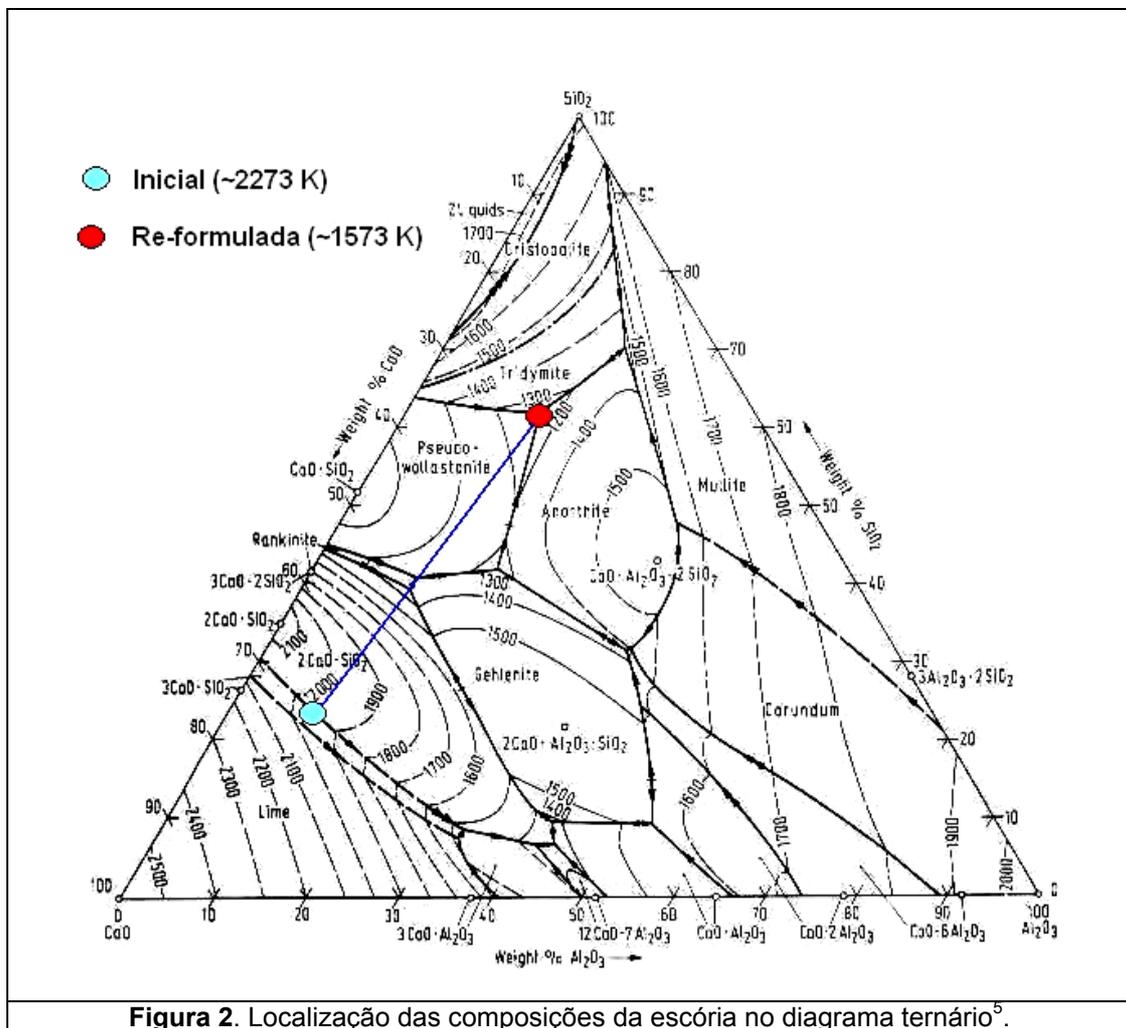
## 2 Procedimento Experimental

Os ensaios foram feitos com pelotas auto-redutoras com 17 mm de diâmetro, compostas de minério de ferro com 2 tipos de redutores (grafita e carvão vegetal desvolatilizado). As granulometrias dos materiais eram inferiores a 100 *mesh*. A mistura de minério e redutor foi calculada com base em obter-se redução total do minério e ainda sobrar suficiente quantidade de carbono para carburar o ferro até atingir a composição de 5% da massa total de ferro. As pelotas foram fabricadas manualmente, misturando-se com 20% em massa de água. Também em algumas experiências adicionaram-se cimento Portland tipo ARI (Alta Resistência Inicial), e corretores de composição de escória, como  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Os ensaios foram realizados em atmosfera de argônio (2 NI/min), em um forno vertical, Lindberg/blue especialmente adaptado para este fim. As amostras eram sustentadas em um cadinho de aço inoxidável recoberto com pó de alumina, com a vantagem de reter o material que se desprende da pelota durante o processo, além de poder separar facilmente a amostra deste. Empregou-se o ciclo térmico por etapas (10 minutos a 1573 K, e 10 minutos a 1673 K) por sua simplicidade e por garantir o máximo de fração de redução sem o efeito da excessiva evolução gasosa observado em altas temperaturas.

O efeito da temperatura *liquidus* da escória no processo de redução e fusão foi estudado da seguinte maneira: foram simulados dois tipos de pelota. A primeira, com uma escória de alta temperatura *liquidus*, obteve-se adicionando 7% em massa seca da pelota de cimento Portland tipo ARI (temperatura *liquidus*  $\approx$  2273 K), a uma mistura de minério de ferro e grafita (reductor padrão), ambos de pureza tal que praticamente não produzem escória. A outra pelota simulou escória de baixa temperatura *liquidus* (temperatura *liquidus*  $\approx$  1573 K) corrigindo o cimento Portland tipo ARI com sílica e alumina analítica, para se atingir a dita temperatura *liquidus*. Ambas as composições podem ser vistas no diagrama ternário da Figura 2.

Tabela 1. Composição da escória de alta e baixa temperatura <i>liquidus</i> (% em massa).			
Escória	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Escória de alta temperatura <i>liquidus</i> (T. <i>liquidus</i> ≈ 2273 K)	65,28	24,80	9,92
Escória de baixa temperatura <i>liquidus</i> (T. <i>liquidus</i> ≈ 1573 K)	23,33	62,86	13,81

Nota: a composição da escória de alta temperatura *liquidus* (cimento Portland tipo ARI) foi levada a um sistema ternário CaO, SiO<sub>2</sub>, e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Em ambos os casos, a quantidade de escória foi a mesma, 7% em massa seca da mistura minério de ferro e grafita. A composição de ambas as escórias, no sistema ternário, pode ser observado na Tabela 2.

Outra experiência que serviu para estudar o efeito da temperatura *liquidus* da escória foi o resultado obtido acidentalmente com o carvão vegetal desvolatilizado.

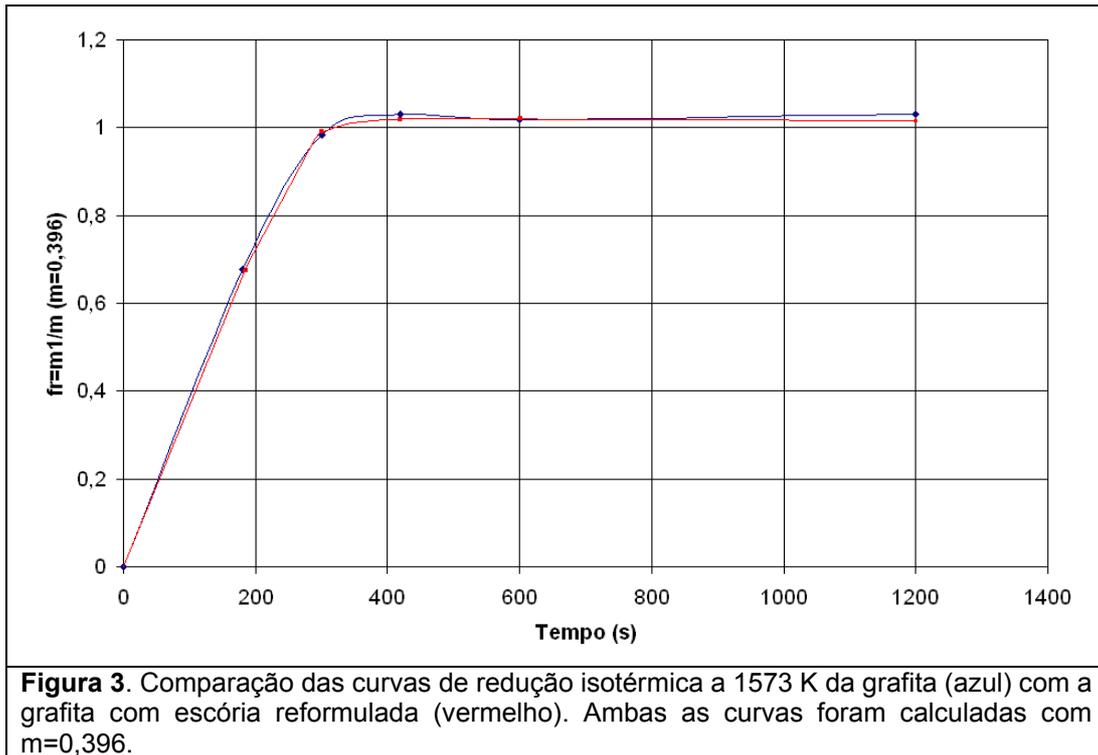
Quando se fez experiências com o carvão vegetal desvolatilizado, não se atingia a fusão da pelota, mesmo a 1673 K. Após descartar diversas causas, procedeu-se a reformular a escória da pelota (temperatura *liquidus*  $\approx$  1873 K), composta basicamente pelas cinzas do redutor, de modo a obter a mais baixa temperatura *liquidus* possível (temperatura *liquidus*  $\approx$  1573 K). O resultado foi surpreendente, como será tratado mais adiante. A composição equivalente da escória antes e depois do tratamento pode ser observada na tabela 2.2.

<b>Tabela 2.</b> Carvão Vegetal desvolatilizado. Composição das escórias (% em massa).			
<b>Escoria</b>	<b>CaO</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>
Escória de alta temperatura <i>liquidus</i> (T. <i>liquidus</i> $\approx$ 1873 K)	35,96	50,24	13,80
Escória de baixa temperatura <i>liquidus</i> (T. <i>liquidus</i> $\approx$ 1573 K)	23,33	62,86	13,81

*Nota: a composição da escória de alta temperatura liquidus por incluir vários óxidos foi transportado a um sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> equivalente.*

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

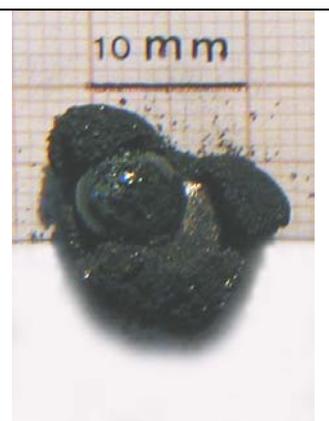
Estudou-se o efeito da temperatura *liquidus* da escória simulando-se uma escória de alta temperatura *liquidus* com cimento Portland tipo ARI, e uma de baixa temperatura *liquidus* reformulando dita escória, mantendo a porcentagem de escória fixa em ambos os casos (7% em massa seca da pelota) como explicado em procedimento experimental. Ao se comparar as curvas de redução das pelotas com escória de elevada temperatura *liquidus* com as de baixa temperatura *liquidus*, dificilmente pode-se notar diferenças, chegando-se à conclusão que a temperatura *liquidus* da escória pouco afeta o processo de redução das pelotas auto-redutoras (Figura 3).



Porém, acontece tudo ao contrário no processo de fusão. Se a escória das pelotas auto-redutoras não atinge a temperatura *liquidus*, assegura-se que esta pelota não chegará a uma fusão efetiva. Atingir a temperatura *liquidus* da escória é essencial para facilitar a carburação do ferro. Isto se observou em duas experiências. A primeira simulava a escória com uma quantidade pré-fixada de cimento Portland tipo ARI (temperatura *liquidus*  $\approx 2273$  K) e ao final do processo obtinha-se uma estrutura como da Figura 4, não se obtendo a fusão da pelota.

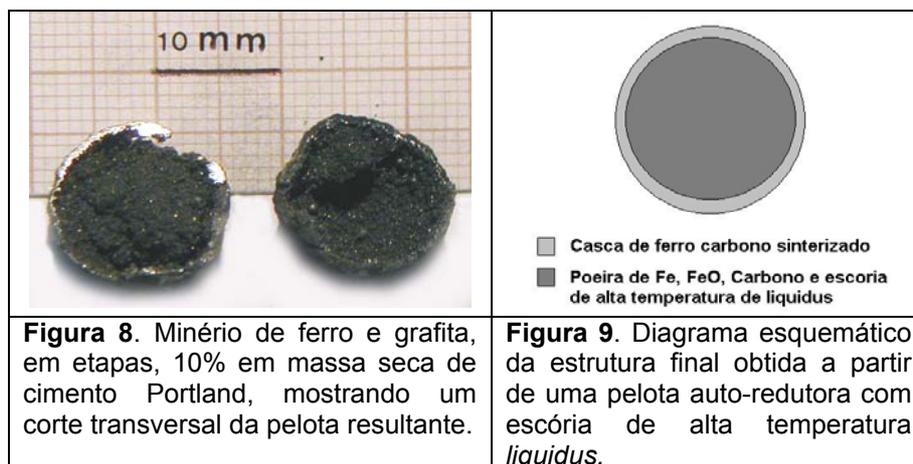
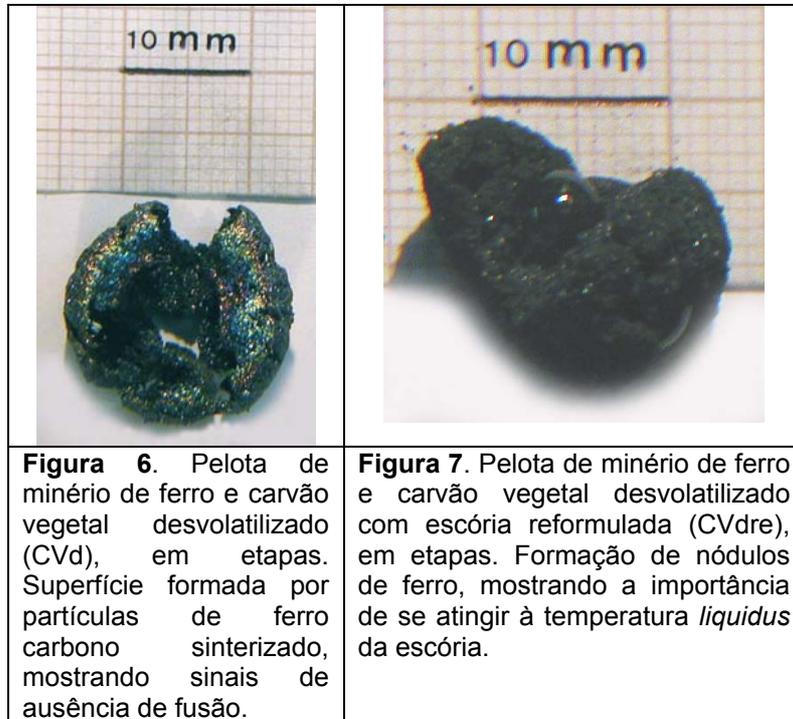


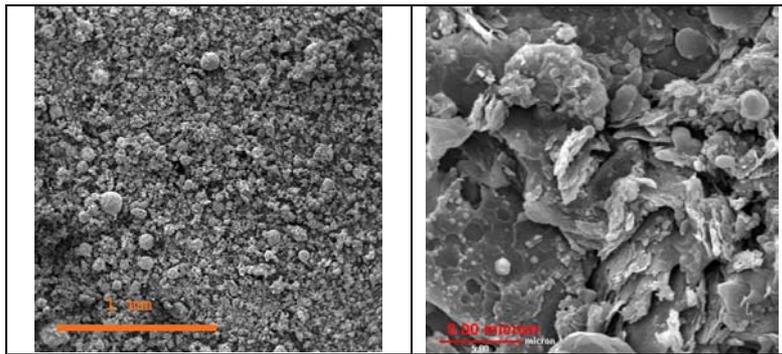
**Figura 4.** Pelota de minério de ferro e grafita, 7% em massa seca de cimento Portland tipo ARI, ciclo em etapas, 10 min a 1573 K, e 10 min a 1673 K.



**Figura 5.** Pelota de minério de ferro e grafita, 7% em massa seca de escória reformulada, ciclo em etapas, 10 min a 1573 K, e 10 min a 1673 K.

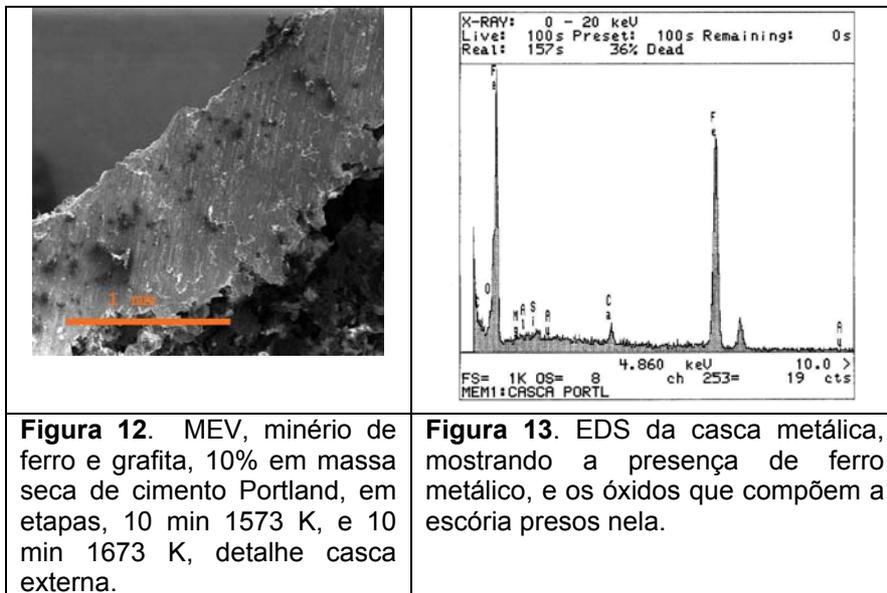
Depois, seguindo o diagrama ternário  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  (figura 2.1) reformulou-se a escória procurando diminuir ao máximo a temperatura *liquidus* ( $\text{SiO}_2=62,86\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3=13,81\%$ ,  $\text{CaO}=23,33\%$  em massa. Temperatura *liquidus*  $\approx 1573\text{K}$ ). Cuidou-se que a quantidade de escória fosse à mesma. Neste caso obteve-se fusão (Figura 5).





**Figura 10.** MEV, minério de ferro e grafita, 10% em massa seca de cimento Portland, em etapas, 10 min 1573 K, e 10 min 1673 K, poeira interior.

**Figura 11.** MEV, minério de ferro e grafita, 10% em massa seca de cimento Portland, em etapas, 10 min 1573 K, e 10 min 1673 K, poeira interior, detalhe.



**Figura 12.** MEV, minério de ferro e grafita, 10% em massa seca de cimento Portland, em etapas, 10 min 1573 K, e 10 min 1673 K, detalhe casca externa.

**Figura 13.** EDS da casca metálica, mostrando a presença de ferro metálico, e os óxidos que compõem a escória presos nela.

Outro caso que mostra a importância da temperatura *liquidus* da escória é das pelotas feitas com carvão vegetal desvolatizado. Ao se fazer o ciclo de redução e fusão, estas pelotas não chegam a fundir (Temperatura *liquidus*  $\approx$  1873 K). Após descartar diversas causas, reformulou-se a escória das pelotas para diminuir sua temperatura *liquidus*, atingindo-se a fusão do sistema (temperatura *liquidus*  $\approx$  1573 K) (Figuras 6 e 7). Este fenômeno foi descrito por outros autores<sup>3,4</sup>, porém em nenhum dos casos a causa deste fato é explicada satisfatoriamente. Possivelmente isto se deva a que a escória faça uma barreira física que dificulte a carburação, impedindo chegar à fase líquida. Análises químicas feitas na escória mostram a baixa concentração de óxido de ferro presente, o que dá uma idéia do grau de redução atingido, além de mostrar que a técnica é adequada para a preservação do refratário.

Para estudar com mais detalhe a estrutura obtida com escória de alta temperatura *liquidus*, procedeu-se a fazer pelotas com 10% em massa de cimento Portland tipo ARI, para exagerar o efeito da escória. O resultado pode ser verificado na Figura 8. Obteve-se uma casca de ferro altamente sinterizada, com seu interior totalmente recheado de bolinhas de ferro, escória e carbono como mostrado na Figura esquemática 9. A aparência da poeira interna pode ser vista na Figura 10. Ao observar com mais detalhe na superfície de uma das bolinhas, observa-se a estrutura clássica de ferro sinterizado nestas condições (Figura 11).

Na Figura 12 observa-se a casca metálica em detalhe. Ao se analisar por EDS a casca (Figura 13) observa-se a presença de óxidos da escória (Si, Ca, Mg, etc) o que dá a entender que durante a sinterização do ferro da casca, a escória não se liquefez, ficando presa dentro da estrutura. O conteúdo de carbono no ferro é baixo se comparado com o nódulo de ferro carbono obtido anteriormente (entre 0,6 a 0,8 % em massa)<sup>6</sup>.

#### 4 CONCLUSÕES

- Nas condições experimentais adotadas a temperatura *liquidus* da escória não afetou de forma significativa a cinética de redução.
- Para se ter o coalescimento do nódulo de ferro a temperatura de 1673 K é condição necessária que se atinja a temperatura *liquidus* da escória.
- A escória resultante no processo de formação de nódulos de ferro carbono é pobre em óxidos de ferro, o que garante um baixo ataque do refratário.
- A escória é facilmente removível do produto.
- O incremento da porcentagem de cimento na fabricação de pelotas auto-redutoras aumentou a resistência a frio das mesmas, como previsto. Porém para obtenção de nódulos de ferro-C é importante um equilíbrio entre resistência mecânica e temperatura *liquidus* da escória.
- Nos ensaios a 1673 K com escória de alta temperatura *liquidus* (acima de 1873 K) há formação de casca metálica com inclusões de escória e com teor de carbono no ferro na faixa entre 0,6 e 0,8 % em massa.
- Quando a pelota auto-redutora possui grande quantidade (10%) de escória de alta temperatura *liquidus*, forma-se uma estrutura peculiar (a 1673 K), a qual consiste de uma camada externa de ferro carbono sinterizado e no interior muitos glóbulos de ferro carbono, escória e carbono, não se observando uma grande cavidade interna como ocorre nos casos com 7% de escória.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Shimizu, M.; Nishioka, K.; Maeda, T. Rapid reduction and melting of carbon composite iron ore pellets on high temperature. In: Fourth Japan-Brazil symposium on dust processing-energy-environment in metallurgical industries. EPUSP, São Paulo, Brazil, 2002, 103-114.
- 2 Meissner, S.; Kobayashi, I.; Tanigaki, Y.; Tacke, K. Reduction and melting model of carbon composite ore pellets. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 30, n. 2, 2003, 170-176.
- 3 Iguchi, Y.; Fanming, M.; Hiura, M. Reaction enhancing mechanism in iron ore-carbonaceous material composite pellets heated at elevated temperatures, In:

Fourth Japan-Brazil symposium on dust processing-energy-environment in metallurgical industries. EPUSP, São Paulo, Brazil, 2002, 77-88.

- 4 Ohno, K.; Hino, M. Kinetic analysis of iron carburization during smelting reduction. In: Science and technology of innovative ironmaking for aiming at energy half consumption. ISIJ, Japan, November, 2003, 17-20.
- 5 Committee for Fundamental Metallurgy. Slag Atlas. Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Germany, Dusseldorf, 1981, 57.
- 6 D'Abreu, J. C.; Martins, K. M; Noldin Jr, J. H. Iron phase morphology of self-reducing briquettes. In: Fourth Japan-Brazil symposium on dust processing-energy-environment in metallurgical industries. EPUSP, São Paulo, Brazil, 2002, 89-102.

# EFFECT OF THE SLAG'S *LIQUIDUS* TEMPERATURE IN THE PROCESS OF MANUFACTURING IRON CARBON NUGGETS<sup>1</sup>

*Alberto Eloy Anduze-Nogueira*<sup>2</sup>  
*Marcelo Breda Mourão*<sup>3</sup>  
*Cyro Takano*<sup>3</sup>

## **Abstract**

The carburizing condition of metallic phase formed after reduction of self-reducing pellets is a critical step for obtaining iron carbon nuggets. This work aims to understand the influence of slag's liquidus temperature in carburization of metallic iron. Four types of the slags were tested. Two slags with high liquidus temperature (2273 K and 1873 K) and two with low liquidus temperature (both at 1573 K) were chosen. The results showed that that the effective carburization of metallic iron occurred only with slag composition with low liquidus temperature.

**Key-words:** Self-reduction; Iron carbon nuggets; Slag; *Liquidus* temperature.

- 1 60° Annual Congress of the Brazilian Association of Metals and Materials (ABM)-International. July, 25 – 28th, 2005, Belo Horizonte-MG-Brasil.
- 2 Member of the ABM. Graduate student of the Metallurgical and Materials Engineering Dept. Escola Politécnica. University of São Paulo.
- 3 Member of the ABM. Associate Professor. Metallurgical and Materials Engineering Dept. Escola Politécnica. University of São Paulo.