

FORMAÇÃO DE ESCÓRIAS SINTÉTICAS SIMILARES ÀS DE PELOTAS RD CONTENDO FÓSFORO¹

Mauricio Marcos Otaviano²
Jose Carlos D'Abreu³
Edelink Efrain Tinoco Falero⁴
Helio Marques Kohler⁵

Resumo

As pelotas de minério de ferro tem suas propriedades fortemente dependentes da natureza das fases escorificadas, formadas durante o processo de pelotização. Neste trabalho são apresentados os primeiros resultados de um projeto de pesquisa, envolvendo a possibilidade de utilização de minérios de ferro portadores de fósforo, na produção de pelotas para redução direta. Com este objetivo, foram geradas amostras de escórias sintéticas de mesma composição que as das pelotas RD comerciais, as quais foram submetidas a condições operacionais análogas as do processo industrial: primeiramente em forno *pot-grate* e, posteriormente, em escala laboratorial usando forno de mufla, seguidas de etapas de resfriamento em velocidades distintas. Foi possível constatar que velocidades mais altas de resfriamento aplicadas na etapa final dos ciclos térmicos, produziam escórias sintéticas sensivelmente amorfas, sugerindo que as fases escorificadas das pelotas RD também se apresentariam com estruturas não cristalinas. Finalmente, verificou-se que um teste especificamente desenvolvido para a análise seletiva de fósforo em fases oxídicas, mostrou ser mais eficiente quando aplicado em escórias amorfas do que cristalinas, habilitando a sua utilização nas etapas seguintes do projeto de pesquisa.

Palavras-chave: Pelotas; Redução direta; Minérios de ferro.

SYNTHETIC SLAG PHASE FORMATION CORRESPONDING TO THE SLAG OF DR PELLETS CONTAINING PHOSPHOROUS

Abstract

Iron ore pellets have their properties strongly dependent on the nature of the phases present in the slags formed during pelletization. In this paper are presented the first results of a research program involving the utilization of phosphorous bearing iron ores in the production of DR pellets (Direct Reduction pellets). Aiming at this, synthetic slags, produced with same composition of the gangue of a commercial DR pellet, were submitted to operational conditions similar to that of the industrial pelletizing process, but performed in a pot-grate reactor and in a laboratory furnace, as well. The obtained slags samples were cooled at different rates, permitting to observe that at high cooling rates the slags obtained were amorphous, suggesting the occurrence of a similar amorphous structure for the slags present in the DR pellets. Finally, tests developed for a selective analysis of phosphorous in oxide phases, showed better efficiency when applied to amorphous slags than in crystalline ones.

Key words: Pellets; Direct reduction; Iron ores.

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 Eng Metalurgico, MSc, Samarco Mineração SA-Gerencia Geral de Marketing.

³ Eng Metalurgico, DSc, Professor da PUC-Rio / Coordenador do Grupo de Siderurgia.

⁴ Eng Metalurgico, Estudante de Mestrado da PUC-Rio / Grupo de Siderurgia.

⁵ Eng Metalurgico, PhD, Consultor, TECHN-ÓS Inovações Tecnológicas Ltda.

1 INTRODUÇÃO

O minério de ferro, um dos bens minerais mais importantes para o país, vem mostrando um elevado aumento em sua demanda. Devido a necessidade de se aumentar as ofertas deste bem mineral, estudos estão sendo direcionados para tornar economicamente viável a exploração de depósitos minerais que, embora com teores elevados de ferro, apresentam concentrações de impurezas em níveis ainda não aceitos pelo mercado.⁽¹⁻²⁾ Como consequência, além da necessidade de estudos de caracterização e beneficiamento mineral para se obter uma maior compreensão sobre a ocorrência e eliminação desses contaminantes, pesquisas aplicadas, envolvendo a utilização dos aglomerados “contaminados” nos próprios processos siderúrgicos, também têm sido consideradas.⁽³⁻⁴⁾

O presente trabalho é parte de um programa do Grupo de Siderurgia da PUC-Rio englobando a última visão mencionada, com o objetivo central de dar suporte a projetos aplicados que viabilizem o uso de aglomerados (pelotas, sinteres e briquetes) produzidos a partir de minérios de ferro “contaminados”, em particular no que se refere ao elemento Fósforo.⁽⁵⁾

O Fósforo é um contaminante que tem apresentado nas operações de beneficiamento dificuldade de remoção em alguns minérios, principalmente por se encontrar disseminado e intimamente associado às Goethitas.^(1,5,6)

Diferentes minérios 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, principalmente nos reatores de redução. Quando na forma de aglomerados, têm se mostrado dependentes essencialmente dos tipos de sinter feed / pellet feed, da natureza dos fundentes, da granulometria dos seus constituintes, entre outros fatores.⁽⁷⁾

No caso particular das pelotas para Alto Forno e Redução Direta, a presença do Fósforo é sempre indesejável, tendo em vista sua inevitável migração para o gusa e o DRI durante a redução. Assim, restrições sobre seus teores nas pelotas para AF e RD é sempre motivo de atenção por parte das usinas integradas e semi-integradas.⁽⁴⁻⁸⁾ No caso particular das pelotas RD, foco do presente trabalho, a restrição tem sido de cerca de 0,04%. Considerando que alguns concentrados possuem teores de Fósforo mais elevados que este, um programa de pesquisa foi então definido de forma a viabilizar seu uso na fabricação de pelotas RD, sem que isso trouxesse prejuízo para o uso do DRI na operação de refino realizada no Forno Elétrico à Arco-FEA.

Neste trabalho são apresentados os resultados obtidos na primeira etapa deste programa de pesquisa, ou seja, os relativos à definição dos níveis de cristalinidade das escórias formadas nas pelotas RD em função das condições impostas pelo ciclo térmico da pelotização, e sobre suas interações com o elemento P. Para isso foram formuladas e produzidas escórias sintéticas com composições similares às gangas das pelotas RD comercial, utilizando na sua elaboração substâncias puras. Para mensurar e acompanhar a liberação do P da estrutura do óxido de ferro, foi aplicado e testado um método analítico especificamente desenvolvido para este fim, apresentando alta seletividade em relação à fase oxidada contendo Fósforo.

2 MATERIAIS E METODOS

2.1 Equipamentos

Na realização deste trabalho os principais equipamentos utilizados foram:

- forno elétrico de mufla, marca Combustol, temperatura (max de 1.500°C), com atmosfera controlada (Figura 1);
- cadinhos de platina e de aço inox;
- disco piloto para pelotização (Figura 2) ;
- *pot-grate*, para simulação do ciclo térmico industrial da pelotização de finos de minérios de Ferro (Figura 3 - esquema do processo) ; e
- equipamento de difração de raios-X.



Figura 1. Forno elétrico de mufla (Combustol).



Figura 2. Disco piloto para produção de pelotas cruas.

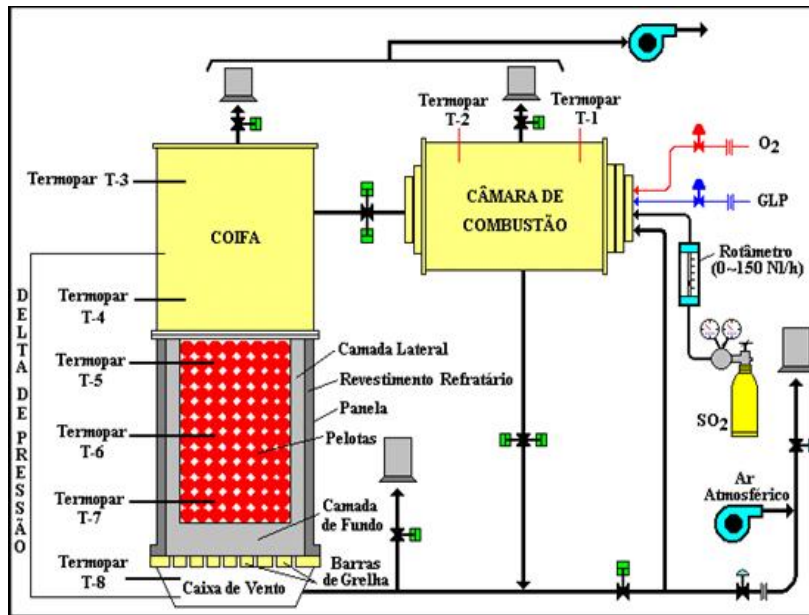


Figura 3. Pot-grate: esquema do processo de endurecimento de pelotas.

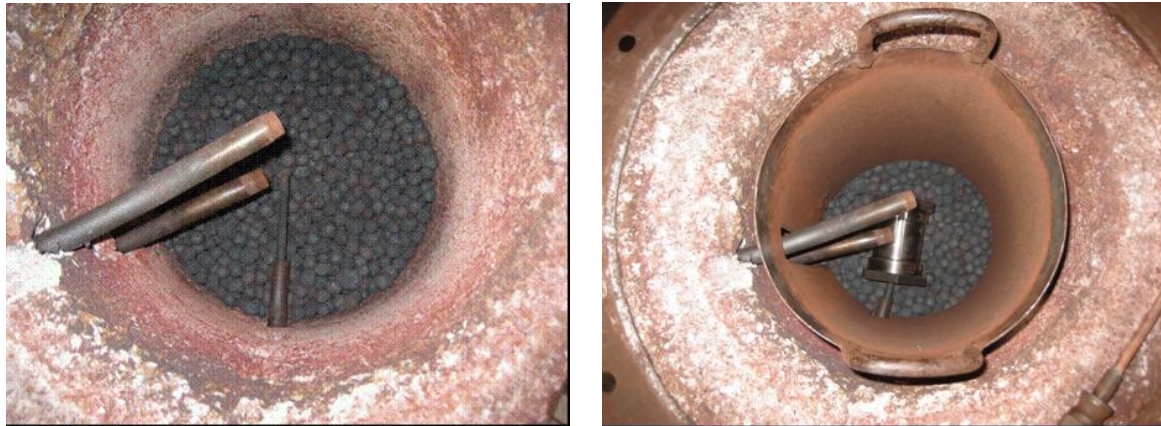


Figura 4. Posicionamento do termopar e do cadinho inox no interior do pot-grate.

2.2 Procedimentos

Para a produção das escórias sintéticas os seguintes procedimentos foram usados:

- Os óxidos puros dos elementos Alumínio, Magnésio, Ferro e Cálcio e a substância Fosfato de Cálcio dibásico (CaHPO_4), utilizada como fonte de Fósforo, foram adquiridos com pureza analítica (pa), exceto a sílica, que foi produzida a partir de uma areia previamente lavada e purificada em soluções ácidas, seguindo procedimentos específicos;
- Realizada a mistura dos constituintes, as mesmas foram submetidas a um ciclo térmico similar ao da produção industrial de pelotas RD (temperatura: 1.325°C - 1.335°C ; tempo: 6-7 min), operações realizadas em *pot grate*. Para tanto, as escórias sintéticas foram previamente colocadas em cadinhos de aço inox, os quais, após posicionados na zona intermediária do *pot grate* (Figura 4), foram submetidos aos ciclos térmicos pré-estabelecidos. Como as escórias e as gangas das pelotas sintéticas deveriam apresentar composições similares às de uma pelota RD comercial, suas preparações seguiram rigorosamente as formulações correspondentes, conforme apresentado a seguir:

Tabela 1. Composição da pelota RD comercial

SUBSTANCIAS (%)		
Fe _T	Fe ₂ O ₃ + FeO	Ganga
67,9	97,4	2,6

Tabela 2. Composição da ganga da pelota RD comercial

SUBSTANCIAS (%)				
SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P
47,6	17,1	30,6	3,4	1,5

Tabela 3. Composição da escoria sintética

SUBSTANCIAS (%)				
SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P
48,0	19,7	27,1	3,7	1,5

- Com o objetivo de conhecer o efeito da velocidade de resfriamento sobre o nível de cristalinidade das escórias sintéticas, as misturas correspondentes foram também submetidas a um tratamento de aquecimento em forno de mufla (1.330°C), adicionalmente aos testes conduzidos no *pot grate*, utilizando tempos que variaram de 40 min a 120 min. Finalizada a operação de aquecimento, as amostras (15 g) foram submetidas aos seguintes resfriamentos diferenciados: dentro e fora do forno, sendo que neste último caso em duas condições distintas: sem e com resfriamento sob ventilação forçada.
- Para a realização posterior dos exames por Difração de R-X e análise química, as amostras foram moídas até granulometrias abaixo de 400 mesh.

3 RESULTADOS

A fim de submeter as escórias sintéticas às mesmas condições térmicas a que ficam submetidas as pelotas RD comerciais durante seu processo de fabricação, o seguinte ciclo térmico foi programado para os testes no *pot grate*:

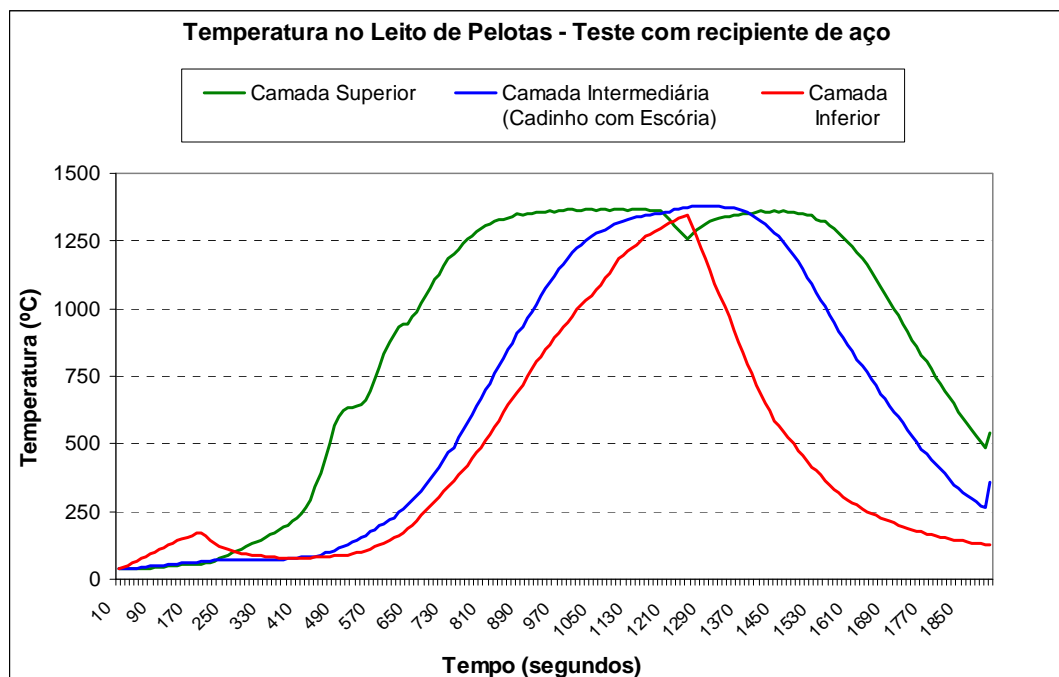


Figura 5. Perfil térmico no *pot grate* para o tratamento das escórias sintéticas

De acordo com a Figura 5, as escórias sintéticas ficaram cerca de 6,1 min submetidas à etapa de queima (camada intermediária), o que garantiu a reprodução do intervalo correspondente ao do processo industrial (6 min a 7 min). Em seguida, as misturas correspondentes às escórias sintéticas produziram, para cada tempo de teste (40 min e 120 min), na temperatura de 1.330 °C, tres amostras, cada uma correspondente às seguintes condições de resfriamento: dentro do forno (20 horas); fora do forno (20 min) e fora do forno, sob ventilação forçada (6 min).

Após moagem, os materiais gerados nos testes anteriores foram submetidos à Difração de R-X. Os difratogramas a seguir mostram, primeiramente, a confirmação das estruturas cristalinas dos constituintes puros usados para a elaboração das misturas (figura 6) e, posteriormente, a constatação de que apenas na condição de resfriamento lento (dentro do forno), as escórias sintéticas mostraram-se plenamente cristalinas. Nas outras duas condições de resfriamento, fora do forno sem e com ventilação forçada, as escórias sintéticas apresentaram-se essencialmente amorfas, o mesmo ocorrendo quando ensaiadas no “pot grate”. As Figuras 7 a 13 apresentam os difratogramas correspondentes.

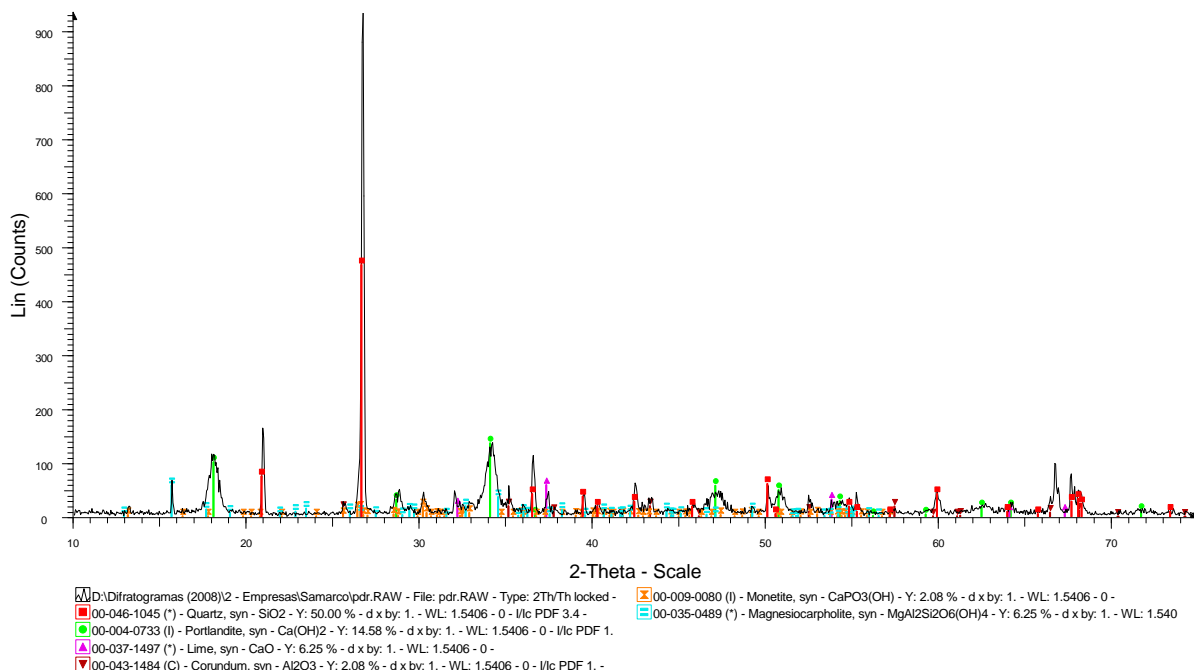


Figura 6. Difratograma da mistura para produção da escória sintética.

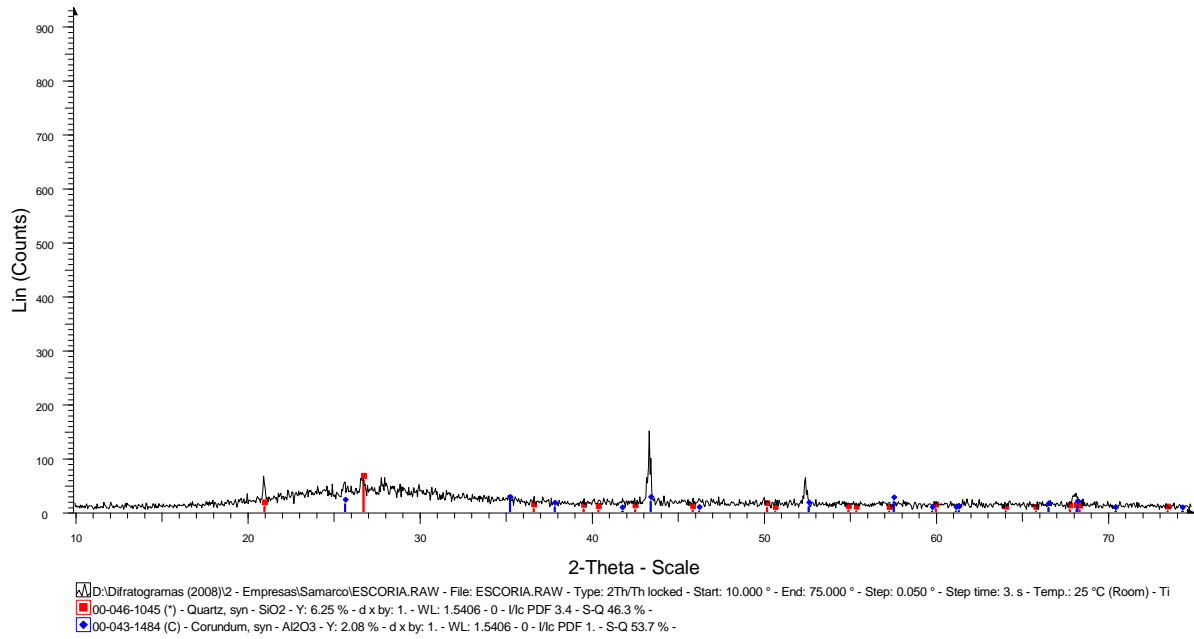


Figura 7. Difratoograma da escória sintética formada no *pot grate*.

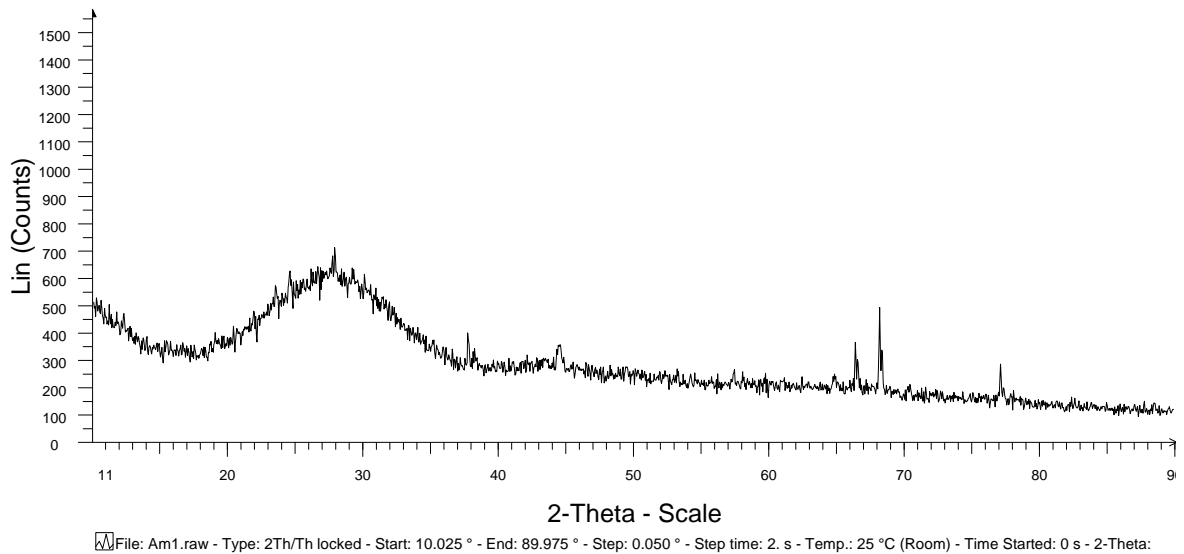


Figura 8. Difratoograma da escoria sintética formada no forno de mufla (40 min); resfriamento fora do forno, sem ventilação (20 min).

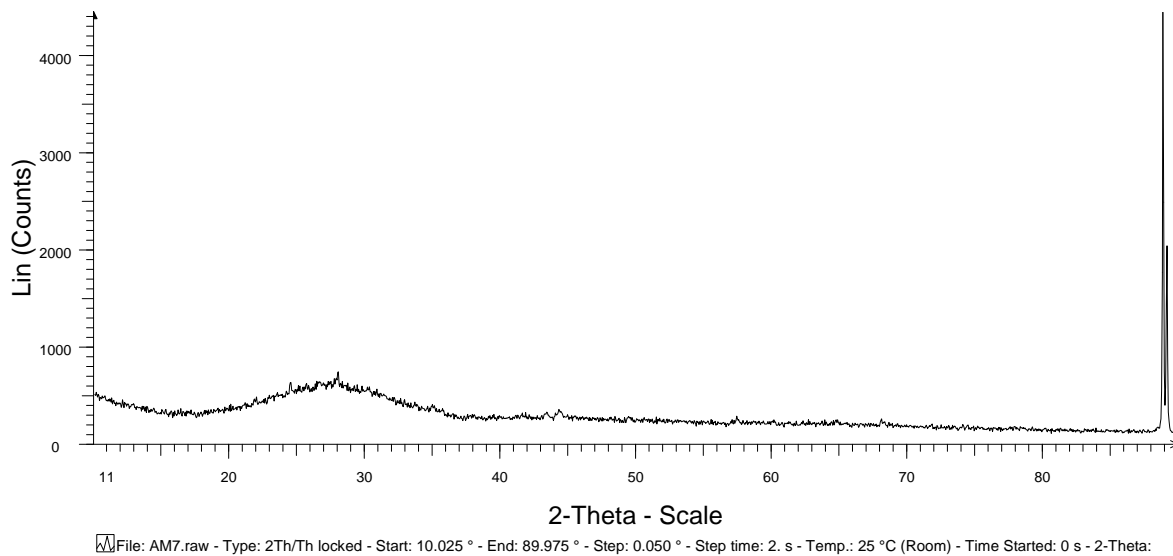


Figura 9. Difratoograma da escoria sintética formada no forno de mufla (40min), resfriamento fora do forno, com ventilação forçada (6 min).

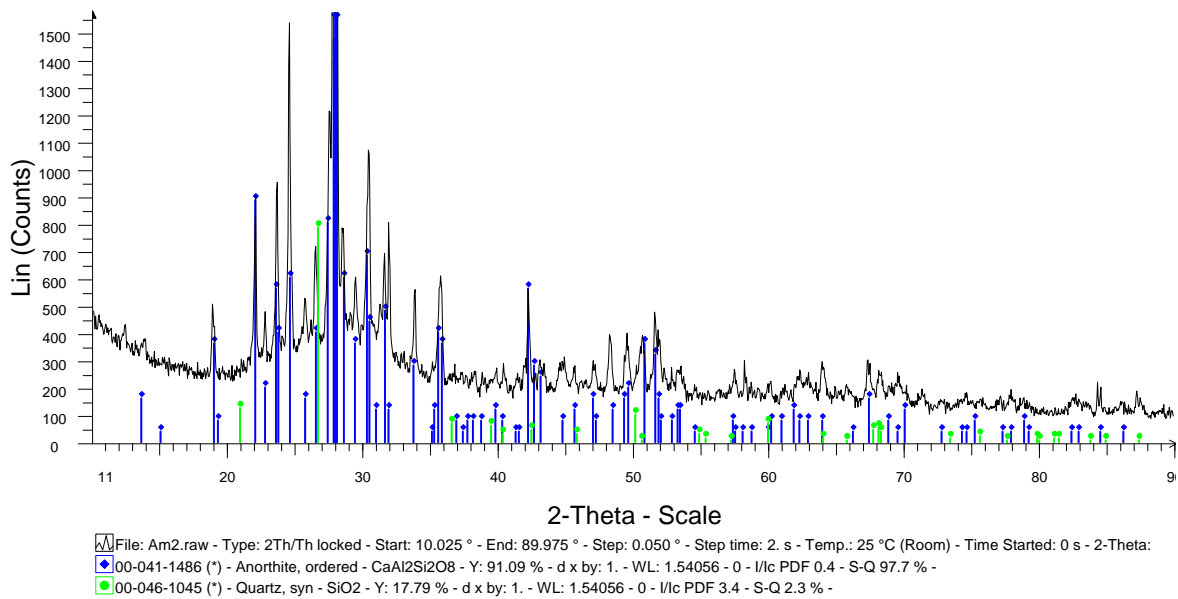


Figura 10. Difratoograma da escoria sintética formada no forno de mufla (40 min) resfriamento dentro do forno (20 h).

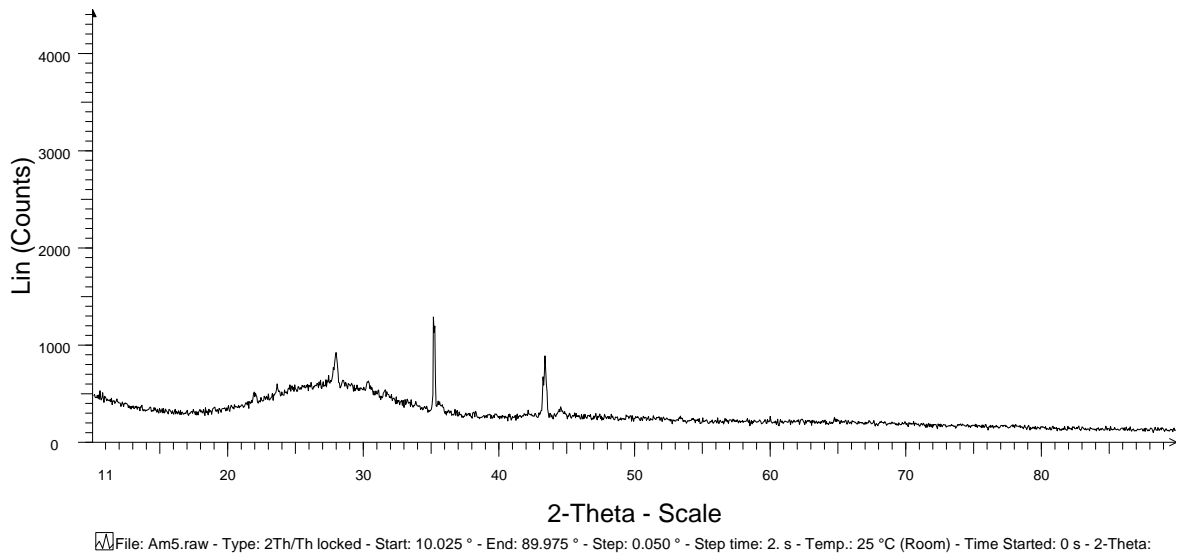


Figura 11. Difratoograma da escoria sintética formada no forno de mufla (120 min), resfriamento fora do forno, sem ventilação (20 min).

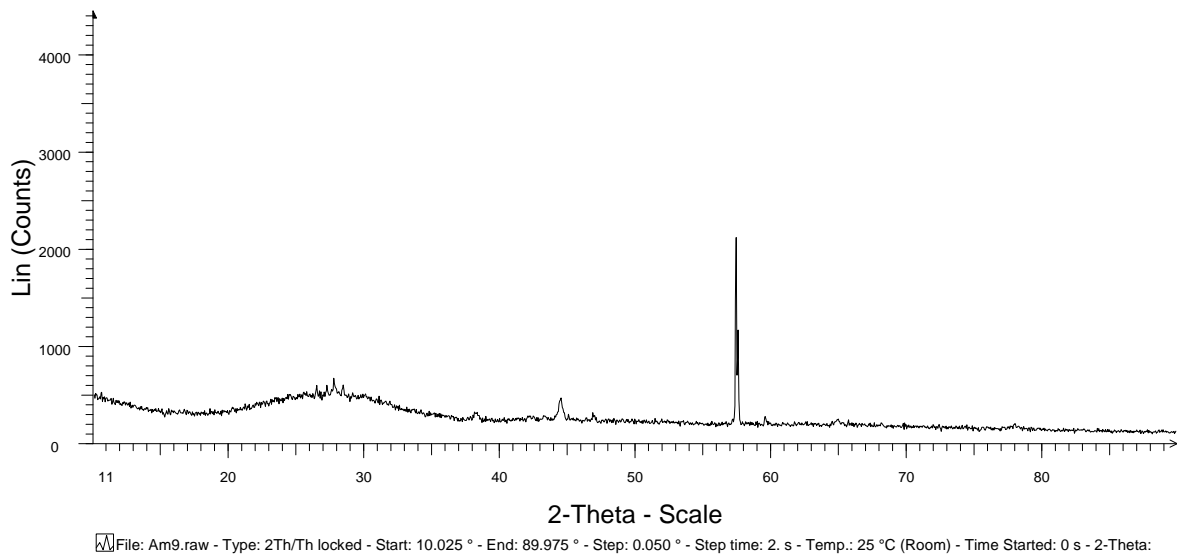


Figura 12. Difratoograma da escoria sintética formada no forno de mufla (120 min), resfriamento fora do forno, com ventilação forçada (6 min).

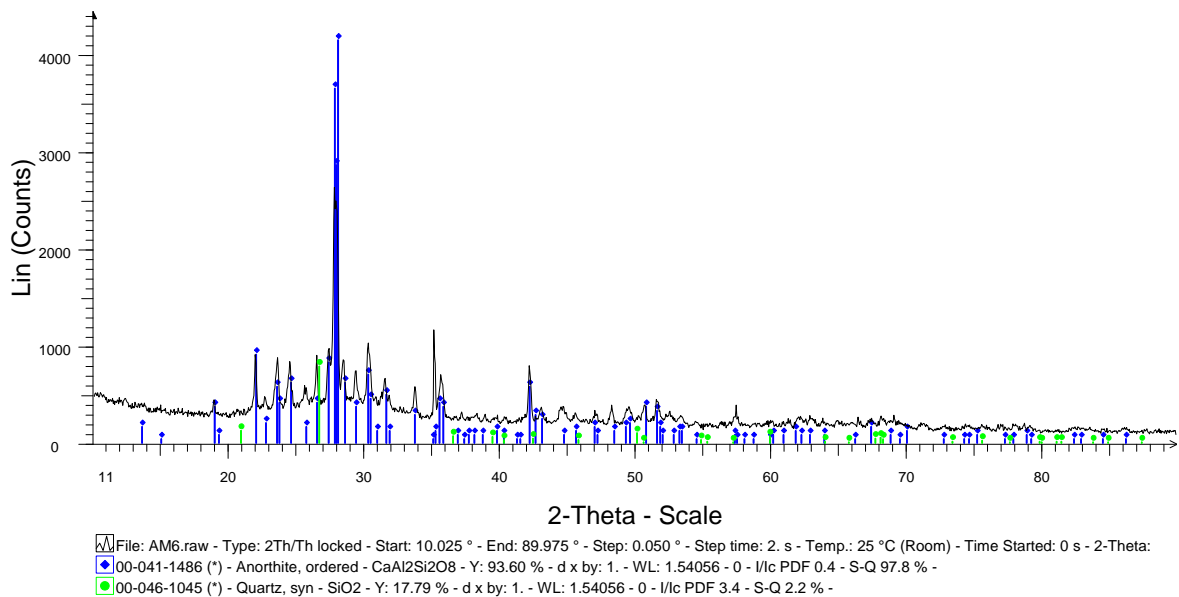


Figura 13. Difratoograma da escória sintética formada no forno de mufla (120 min); resfriamento dentro do forno (20 h).

Considerando que na etapa de resfriamento do processo industrial as pelotas ficam submetidas a um tempo médio de cerca de 11 min, pode-se concluir que as escórias das pelotas RD comerciais também deverão apresentar estruturas amorfas. Portanto, o estudo dos comportamentos dos elementos contaminantes nas fases escorificadas, das pelotas, como o Fósforo, deverão ser feitos sem considerá-los inseridos em estruturas cristalinas.

Finalmente, para verificar a eficiência da seletividade do método de análise química do P, em função da natureza estrutural (amorfas ou cristalinas) das escórias, a Tabela 4 apresenta os resultados obtidos, considerando cada situação de resfriamento a que as escórias sintéticas se submeteram.

Tabela 4. Análise do Fósforo nas escórias sintéticas

FÓSFORO %				
# amostra	IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS	Escória (%P)	Resíduo (%P)	Eficiência
1	40min, resfriamento fora do Forno	1,270	0,153	96,314
2	40min, resfriamento fora do Forno com ventilação forçada	1,290	0,101	98,418
3	40min, resfriamento dentro do Forno	1,280	0,302	85,749
4	120min, resfriamento fora do Forno	1,270	0,070	99,228
5	120min, resfriamento fora do Forno com ventilação forçada	1,300	0,010	99,985
6	120min, resfriamento dentro do Forno	1,310	0,376	78,416

Com base nos resultados acima, ficou evidente uma maior eficiência do método analítico quando aplicado às escórias amorfas. Assim, foi possível concluir estar o mesmo apto e em condições de ser utilizado nas pelotas RD comerciais, o que significou, em última análise, estar habilitado para monitorar o P presente em fases oxídicas e escorificadas, tema central das próximas etapas do projeto investigativo.

4 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir:

- a aplicação de ciclo térmico, simulando uma operação industrial típica de fabricação de pelotas rd comerciais, produziram, em experiências realizadas em “pot grate”, escórias sintéticas com estruturas amorfas;
- resfriamentos realizados a partir da temperatura de 1.330°C, com durações entre 6 e 20 minutos, produziram escórias sintéticas com estruturas sensivelmente amorfas. em condições de resfriamentos mais lentos, realizados num período de 20 h, as escórias sintéticas produzidas apresentaram estruturas cristalinas;
- considerando que as condições típicas de resfriamento no processo industrial de fabricação de pelotas rd, apresenta duração em torno de 11 minutos, pôde-se inferir que as fases escórias das pelotas rd comerciais apresentam estruturas também amorfas;
- o teste especificamente desenvolvido para análise do elemento fósforo em fase oxidica, mostrou-se mais eficiente e seletivo quando utilizado em escórias amorfas. Com isso ficou viabilizado seu emprego nas próximas etapas da presente pesquisa,

REFERENCIAS

- 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 COUTO, M. L. F. 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.
- 3 BLOOM, T.A, FOSNACHT, D.R. e HAEZEBROUCK D.M. The Influence of phosphorus on the properties of Sheet Steel Products and Methods Used to Control Steel Phosphorus levels in Steel Product Manufacturing – parte I, set 1990.p 35-38.
- 4 LEE, M.; TROTTER, D.; MAZZEI, O. e FRUEHAN, R. Processing High Phosphorus HBI in Steelmaking. Ironmaking Conference Proceedings, 1997, p 571-573.
- 5 SOUZA, J. M. Caracterização Mineralógica e Tecnológica do Minério de Ferro Itabirítico Anfíbolítico da Jazida de Alegria Mariana MG, dezembro 1994.
- 6 ARAUJO, A. Estudos do Fósforo no Minério de Ferro da Mina de Alegria, Fundação Cristiano Ottoni, Jul 1998.
- 7 PENA, E. Q. Pelotização de Minérios de Ferro. Fundação Gorceix – NUPEC, ago 2008.
- 8 MIDREX TECHNOLOGIES, INC. Site desenvolvido pela MIDREX. Apresenta várias informações sobre o processo MIDREX de redução direta. Disponível em: <<http://www.midrex.com>>.