



Tema: Metalurgia física e comportamento de materiais em temperaturas elevadas

INFLUENCIA DOS AGLOMERANTES NAS PROPIEDADES MECANICAS E NO PROCESO DE REDUCAO DA PELOTA AUTO-REDUTORA DE CROMITA*

Adolfo Pillihuaman Zambrano¹

Cyro Takano²

Alberto Eloy Anduze Nogueira³

Marcelo Breda Mourão²

Solon Yasuhiko Tagusagawa⁴

Resumo

Neste trabalho estudou-se a influência dos diversos aglomerantes nas propriedades mecânicas e no processo de redução das pelotas auto-redutoras de cromita com o objetivo de obter uma boa resistência mecânica a quente, medidas após serem submetidas às temperaturas de 1173, 1273, 1373, 1473 e 1573K. Os aglomerantes ensaiados foram: bentonita, cal hidratada, melaço, carboxi-metil-celulose (CMC) e silicato de sódio. Inicialmente os materiais (cromita, ferro-silício, coque de petróleo e aglomerantes), foram caracterizados por análise química e granulométrica. Após isto, os materiais, foram aglomerados na forma de pelotas (P1 a P15), contendo teores variáveis de aglomerantes. Após a fabricação das pelotas, procedeu-se aos ensaios de laboratório; medindo-se a resistência a compressão da pelota verde, ao longo do tempo (por 28 dias), da pelota seca e após os ensaios de ciclos térmicos. Foram realizados também ensaios de crepitação e avaliação da redução à temperatura de 1773K. Após os ensaios ciclos térmicos e de redução, os produtos obtidos (escória e metal) foram analisados por MEV e EDS. A pelota P15 (4% de silicato de sódio como aglomerante) apresentou uma resistência a compressão, de pelota seca, de 5 kg-f/pelota, e após tratamento térmico às temperaturas de 1173 e 1273K, apresentou uma resistência a compressão de 15 e 15,5 kg-f/pelota, respectivamente. Nenhuma das pelotas ensaiadas apresentaram crepitação. A pelota P15 atingiu fração de reação unitária aos 10 minutos, a 1773K. Verificou-se também para estas condições a formação de escória, aos 3,5 minutos, prejudicando a reação CO/cromita.

Palavras-chaves: Ferro-cromo; Auto-redução; Aglomerados auto-redutores; Cromita.

INFLUENCE OF THE BINDER ON THE MECHANICAL PROPERTIES AND ON THE REDUCTION PROCESS OF THE CHROMITE SELF-REDUCING PELLETS

Abstract

In this work the influence of the binders on the mechanical properties at high temperatures and on the reduction process of the chromite self-reducing pellets were studied. Compression strength were evaluated at room temperature after submitting them to the temperatures of 1173, 1273, 1373, 1473 and 1573K. Bentonite, hydrated lime, molasses, carboxymethyl cellulose (CMC) and sodium silicate were tested with different contents. Initially, all the materials (chromite, ferrosilicon, petroleum coke and binder) were characterized by chemical analysis and particle size. After this, the materials were agglomerated as 15 pellets (P1 to P15) The compression strength were measured for green pellets, during curing period for 28 days, after drying and after submitting at high temperatures profiles, Decrepiation tests were also done. After reduction experiments, at 1773K, the products obtained (slag and metal) were analyzed by SEM and EDS. The best performance was obtained by the pellet P15 (4 % sodium silicate as binder): it reached a compression strength of 5 kg-f/pellet (dry pellet) and of 15 and 15.5 kg-f/pellet, after heat treatment at 1173 and 1273K, respectively. None of tested pellets present decrepiation. The pellet P15 achieved unitary reaction fraction, after 10 minutes at 1773K. It was observed slag formation after 3.5 minutes, harming the reaction CO/chromite.

Keywords: Ferrochromium; Self-reduction; Self-reducing pellets; Chromite.

¹ Eng. Metalurgista, Dr. Depto. Eng. Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica (Poli), Universidade de São Paulo (USP), Professor Associado, Pontificia Universidad Católica del Perú (PUCP), Perú.

² Eng. Metalurgista, Livre-Docente, Prof. Associado, Depto. Eng. Metalúrgica e Materiais, Poli, USP, membro da ABM, SP, Brasil.

³ Eng. Metalurgista, Dr., Pós Doutorando, Depto. de Eng. Metalúrgica e de Materiais, Poli, USP, SP, Brasil.

⁴ Eng. Metalurgista, Depto. Eng. Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, USP, membro da ABM, SP, Brasil.



1 INTRODUÇÃO

Segundo Mantovani [1], Marcheze [2], Zambrano [3-7], a produção de ferro-cromo alto carbono utilizando pelotas auto-redutoras pelo processo de auto-redução a nível laboratório é um processo que apresenta vantagens tecnológicas devido à utilização na forma aglomerada de finos de minério de cromita e de redutor, assim como eficiência e alta produtividade devido a sua alta velocidade de reação pela mistura íntima entre óxido e redutor, atingindo fração de reação próxima a unitária a 1500°C em 5 minutos. No processo convencional o rendimento de recuperação de Cr é da ordem de 90%.

Os processos de auto-redução não são novos e atualmente muitos dos processos para fabricação de ferro primário estão baseados neste princípio, tais como: Processo PTC, Processo Tecnored, Itmk3, Fasmets, Inmetco e outros. Nesses processos, tem-se duas características que devem ser satisfeitas: Segundo Zambrano [3-7], a primeira é a transferência de calor ao aglomerado, pois a reação global é bastante endotérmica, havendo diferença quanto a evolução da redução das partículas de cromita na parte externa e interna do aglomerado (pelota auto-redutora). A segunda é que as pelotas auto-redutoras devem ser aglomeradas com aglomerantes de cura a frio, que resultem em elevada resistência mecânica a frio e a quente sem necessidade de queima.

A fabricação de pelotas auto-redutoras de cromita utilizando como aglomerante o cimento Portland necessita de altos teores de aglomerantes (mais de 10% de cimento Portland), para se atingir resistência a frio compatível para a carga nos fornos de cuba. Outro ponto crítico é a sua perda de resistência mecânica a quente. Isto ocorre porque as reações de hidratação, que ocorrem durante a cura a frio, sofrem desidratação na faixa de temperatura de 873-1173K (600-900°C). Nessa faixa ocorre a decomposição por calcinação, com perdas das ligações químicas devidas a hidratação e com isso diminuindo a resistência a quente.

A identificação de parâmetros que caracterizam as propriedades das pelotas, são objetos de intensivos estudos desde o princípio dos trabalhos de produção das pelotas, já que as pelotas necessitam resistir às degradações, durante o manuseio e durante o processamento a quente, fazendo com que muita atenção seja dada para a resistência física destes aglomerados. A força de compressão é importante para avaliar o efeito do aglomerante, na resistência da pelota. A necessidade de resistência a quente significa que, um aglomerante com características satisfatórias, deverá manter a pelota íntegra durante o processo de redução.

À avaliação das propriedades das pelotas é extremamente importante, visto que pelotas auto-redutoras de minério de cromo de alta qualidade e alto teor aumentam significativamente a produção do forno, portanto se faz necessário ensaios para avaliação dos aglomerantes e o seu comportamento quanto ao processo de redução destes.

1.1 Ensaios de Caracterização das Pelotas

Os ensaios de caracterização das pelotas visam fornecer parâmetros que permitam prever o comportamento do aglomerante quando usado em escala industrial e tentar prever o comportamento das pelotas obtidas com o minério ou concentrado, no que se refere ao manuseio, e seu comportamento no forno de redução.

Dado que as pelotas devem ser transportadas do local de sua produção até o forno de redução, elas devem apresentar resistência adequada ao manuseio, destacando-



se como principais características físicas a granulometria e resistência a compressão a frio e a quente. Portanto adotou-se os ensaios pesquisados pela Vale do Rio Doce (CVRD), para avaliação destes.

1.2 Aglomerantes Utilizados na Produção de Pelotas Convencionais de Minerio de Ferro

A bentonita, é atualmente o aglomerante mais usado na pelotização de minério de ferro, já que as argilas tem capacidade de absorver água, através de suas camadas estruturais, expandindo-se e formando géis que se liquefazem quando agitados, e gelatinizam-se quando em repouso (tixotropia), conferindo-lhes poder aglomerante. A cal, é um importante aglomerante na pelotização contribuindo para a melhora da resistência das pelotas a verde e a seco, devido à presença dos cátions magnésio e cálcio, formando produtos que aumentam a resistência das pelotas queimadas. Tanto a cal magnesiana como a calcítica apresentam aplicação como aglomerante na pelotização.

O silicato de sódio é bastante utilizado como ligante das areias de fundição. O endurecimento dos silicatos de sódio corresponde a aumento de viscosidade. Além da cal e das argilas, diversos outros compostos se utilizaram como aglomerantes para pelotização como cloreto de magnésio hidratado, óxido de magnésio e cloreto de cálcio.

A principal razão da busca de reagentes orgânicos decorre do fato de que após a queima da pelota, esses reagentes são oxidados sem deixar resíduos apreciáveis. Isso pode ser de fundamental importância na produção de alguns tipos de aço, onde a quantidade de impurezas presentes deve ser mínima. Além disso, obviamente, buscaram-se novos reagentes que possam tornar o processo mais econômico. De fato, embora, regra geral, o custo dos aglomerantes orgânicos por unidade de massa seja muito mais elevado que os inorgânicos como a bentonita, a quantidade adicionada é muito menor, o que implica economia, seja na adição do reagente, seja no transporte e manuseio; um destes, é o reagente derivado da celulose, que consiste de uma longa cadeia de moléculas, com muitos radicais hidroxila e carboxilas, na qual o agente aglomerante é o carboxi-metil-celulose de sódio, tendo-se como principal característica a sua alta viscosidade e alta capacidade de absorção de água. Esses produtos não contem sílica e suas adições não dilui a quantidade de ferro pois, após a queima das pelotas, estes reagentes não deixam resíduos. Apresenta grande homogeneidade, observando-se diminuição na energia necessária a redução, já que as pelotas apresentam uma redutibilidade superior à obtida com as pelotas feitas com bentonita, sendo eliminada este, após a queima das pelotas, observando-se um aumento na porosidade das pelotas. Como principais desvantagens, além do elevado custo, os reagentes são altamente higroscópicos, polimerizando-se facilmente em água, e produz pelotas com menor resistência a compressão, tanto a verde como a seco.

As propriedades a frio e a quente das pelotas auto-redutoras de cromita, são funções de diversas variáveis. Entre as principais destacam-se: composição granulométrica das matérias primas (minérios ou resíduos, carvão ou coque, aglomerantes e fundentes); porosidade das matérias primas; composições químicas das matérias primas; composição da pelota propriamente dita; processo de pelotização e tamanho das pelotas. Exige-se, atualmente, que 90% das pelotas estejam compreendidos entre 9 e 16 mm de diâmetro e no máximo 5% abaixo de 5mm.



Neste trabalho estudar-se-á o comportamento da pelota auto-redutora de cromita com necessidade mínima de aglomerantes e a sua influencia no processo de redução, obtendo-se pelotas com boas propriedades a frio, a quente, suficientemente resistentes ao manuseio e transporte.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados foram finos de cromita brasileira; finos de coque de petróleo; finos de ferro-silício e como aglomerantes bentonita, melação, cal virgem e silicato de sódio. Os materiais foram misturados e pelletizados. A tabela 1 mostra a composição química e a tabela 2 a análise granulométrica dos materiais, já a tabela 3 a composição das pelotas auto-redutoras, utilizando-se pelotas de tamanho padrão (15 mm) passadas por um gabarito de aço para que apresentem forma padronizada e peso constante. Tendo-se o melação uma perda por calcinação ao ar (~1000°C) de 88-92%. Resíduo após calcinação de 8-12%, mostrando-se a composição química média do resíduo na tabela 1. O carboximetilcelulose (CMC) é um composto orgânico derivado da celulose de alta solubilidade e viscosidade em água e é bastante utilizado como estabilizante e ligante. Após cura e secagem, as pelotas foram submetidas aos ensaios do comportamento a frio, a quente, crepitação e quedas sucessivas.

Tabela 1. Composição química dos materiais (%)

Componentes	Cromita	Coque de petróleo	Fe-Si	Silicato de sódio neutro	Bentonita	Melação	Cal virgem
Cr ₂ O ₃	41,2						
FeO	16,9				7,29	0,6-2,0	
SiO ₂	5,7			27,6	55,72	27,6	1,9
Al ₂ O ₃	17,3				28,41	0,2-1,0	
MgO	15,6				2,85	4-8	0,5
CaO	0,4				1,04	60-70	90
Material volátil		10,8					
Fe total	13,1		25,0				
P	0,007						
C fixo		88,8					
Cinzas		0,4					
S		0,8					
Si			4,16				
Ca			0,14				
ZnO					2,75		
Na ₂ O				8,6			
H ₂ O				63,5			
Outros						0,6-1,2	7,6

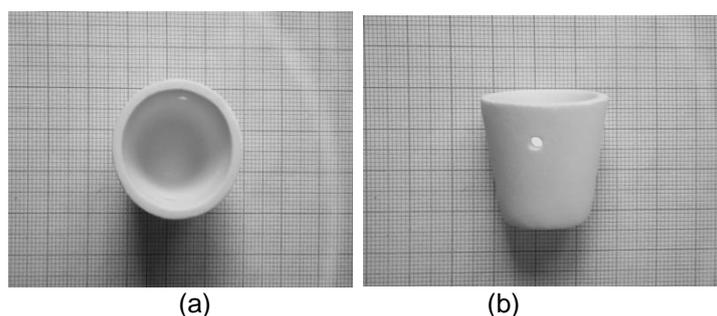
Tabela 2. Análise granulométrica dos materiais (% de massa passante)

malha	Abertura (µm)	Cromita	Coque petróleo	Bentonita	Fe-Si	CMC	Cal Hidratada
100	147	100	100	100	100		100
150	104	99,25			80,77	100	
200	74	79,04			25,96		
270	53	26,61			3,96		
400	38	2,82			1,37		
-400		0,00			0,00		

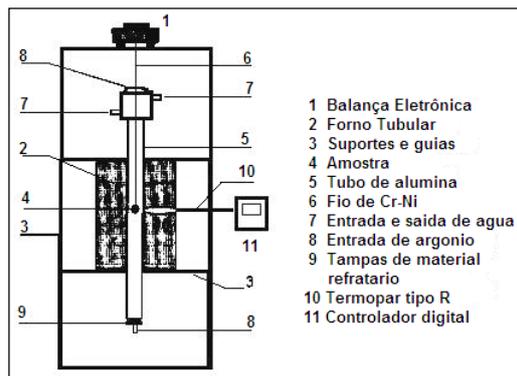
Tabela 3. Composição das pelotas ensaiadas (% massa)

Componentes	Cromita	Coque de petróleo (20% excesso)	Fe-75%Si	Silicato de sódio (hidratado)	Bentonita	Melaço	Cal virgem hidratada	CMC
P1	80,08	17,92	2	-	0,0	-	-	0,0
P2	79,88	17,87	2	-	0,25	-	-	0,0
P3	79,67	17,83	2	-	0,50	-	-	0,0
P4	79,47	17,78	2	-	0,75	-	-	0,0
P5	79,26	17,74	2	-	1,0	-	-	0,0
P6	79,10	17,70	2	-	1,0	-	-	0,2
P7	70,28	15,72	2	-	0,0	-	12,0	-
P8	70,08	15,67	2	-	0,25	-	12,0	-
P9	69,87	15,63	2	-	0,50	-	12,0	-
P10	69,66	15,59	2	-	0,75	-	12,0	-
P11	69,47	15,53	2	-	1,0	-	12,0	-
P12	71,90	16,10	2	-	-	2,0	8,0	-
P13	79,26	17,74	2	1 (2,74)	-	-	-	-
P14	78,45	17,55	2	2 (5,48)	-	-	-	-
P15	76,81	17,19	2	4 (10,96)	-	-	-	-

A figura 2 mostra o cadinho de alumina, utilizado nos ensaios do comportamento a quente.

**Figura 2.** Cadinho de alumina, (a) vista superior (b) vista lateral.

A figura 3 mostra o equipamento (forno) utilizado para submeter as pelotas a ciclos isotérmicos (1173, 1273, 1373, 1473 e 1573K).

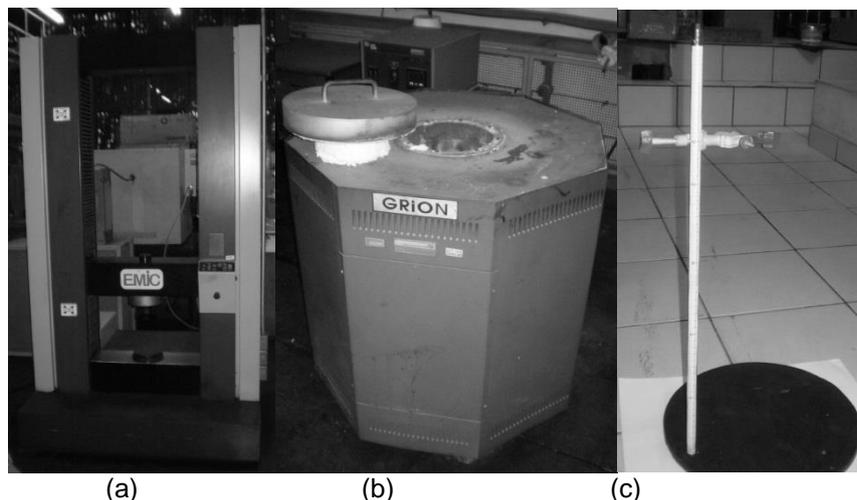


(a)

(b)

Figura 3. (a) Representação esquemática do forno de resistências. (b) Vista do forno de resistências e seus equipamentos auxiliares.

Os equipamentos utilizados para os ensaios de resistência das pelotas, os ensaios de crepitação e os ensaios de quedas repetidas esta mostrado na figura 4 a, b e c, respectivamente.



(a)

(b)

(c)

Figura 4. a. Prensa EMIC, b. forno de resistências, c. equipamento para ensaios a quedas repetidas

Para avaliação do desempenho de um aglomerante na composição das pelotas auto-redutoras adotou-se os ensaios pesquisados pela Vale do Rio Doce (CVRD) para avaliação destes:

2.1 Ensaios de Compressão das Pelotas Auto-Redutoras a Verde

Estas foram realizadas logo após a pelletização e variando-se o tempo de cura, de tempos em tempos (cada 4 dias) por até o 28^o dia (curadas). Estes ensaios seguirão o seguinte procedimento: De um lote de pelotas, tomam-se 15 ao acaso com diâmetro de 15 mm. Uma a uma são submetidas à compressão até o surgimento de fissura em uma prensa apropriada, registrando-se a carga de ruptura. A média aritmética dos valores encontrados representa o resultado do ensaio.



2.2 Ensaios de Comportamento Mecânico a Altas Temperaturas

As pelotas auto-redutoras de cromita previamente secas a 393K, durante 3 horas, foram submetidas a ensaios de ciclos térmicos nas temperaturas de 1173, 1273, 1373, 1473 e 1573K, para avaliar a resistência à compressão das pelotas após seu resfriamento a temperatura ambiente.

Estes ensaios seguirão o seguinte procedimento: De um lote de pelotas previamente tratadas como foi dito acima, tomam-se 15 ao acaso, com diâmetro de 15 mm. Uma a uma são submetidas à compressão até o surgimento de fissura em uma prensa apropriada, registrando-se a carga de ruptura. A média aritmética dos valores encontrados representa o resultado do ensaio.

2.3 Ensaios de Crepitação

As pelotas passaram por ensaios de crepitação, seguindo o seguinte procedimento: 32 pelotas são secas a 413K por 4 horas, sendo em seguida submetidas a um choque térmico, ou seja, a pelota é levada da temperatura ambiente até as de ensaios, por exemplo, a 1273K, rapidamente, passados 5 minutos nessa temperatura, se retiram as pelotas para ver e calcular o índice de crepitação.

Calculo do índice de crepitação:

$$IC = N^{\circ} \text{ de pelotas crepitadas} \times 100/32$$

2.4 Ensaios a Quedas Repetidas

As pelotas passaram por ensaios de quedas repetidas, seguindo o seguinte procedimento: Prepara-se um lote de pelotas. São tomadas ao acaso 15, e uma a uma, é deixado cair de uma altura de 45 cm sobre uma espessa chapa de aço repetidamente, até o aparecimento de fissuras.

Conta-se o numero de quedas de cada pelota até a fissura, não inclusa a queda onde esta ocorreu. A média aritmética desses valores expressa o resultado do ensaio em numero de quedas por pelota.

2.5 Resistência à Compressão das Pelotas Secas

De um lote de pelotas, tomam-se 15 ao acaso, que são secadas a uma temperatura de 393K, durante 3 horas. Após o resfriamento ao ar, uma a uma é submetida à compressão até a ruptura, em prensa apropriada. Nesse momento é anotada a carga. A média aritmética dos valores encontrados representa o resultado do ensaio.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Resistência à Compressão das Pelotas Secas

As pelotas auto-redutoras (P1 – P15) foram secas na temperatura de 393K durante 3 horas medindo-se a sua resistência a compressão, como mostrado na figura 5, observando-se que a P15 com 4% de silicato de sódio como aglomerante, tem a maior resistência à compressão, de 5 kg-f/pelota.

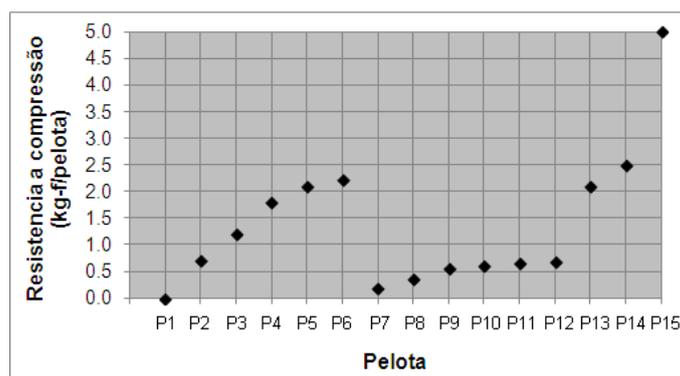


Figura 5. Resistência a compressão das pelotas, após secas na temperatura de 393K durante 3 horas.

3.2 Ensaios de Compressão das Pelotas Auto-Redutoras a Verde

As figuras 6-8 mostra à resistência a compressão das pelotas auto-redutoras de cura a frio, ensaiados de quatro em quatro dias até o dia 28.

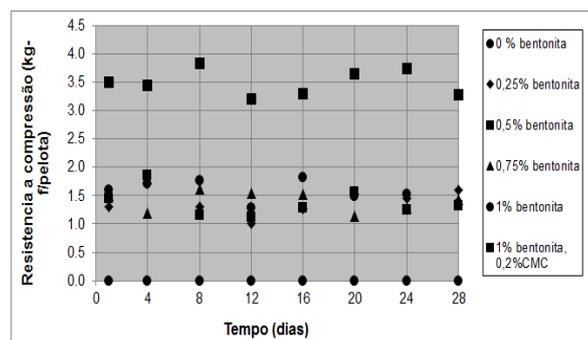


Figura 6. Resistência a compressão das pelotas auto-redutoras de cromita (P1, P2, P3, P4, P5 e P6), aglomeradas com 0, 0,25, 0,5, 0,75 e 1% de bentonita, respectivamente e 1% de bentonita com 0,2% de CMC.

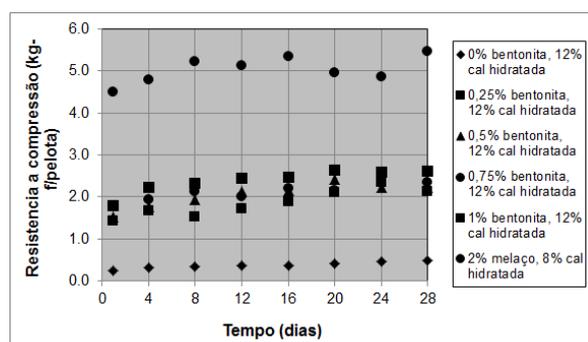


Figura 7. Ensaios de compressão das pelotas auto-redutoras de cromita (P7, P8, P9, P10, P11 e P12), aglomeradas com 0, 0,25, 0,5, 0,75 e 1% de bentonita más 12% de cal hidratada, respectivamente e 2% de melação, com 8% de cal hidratada.

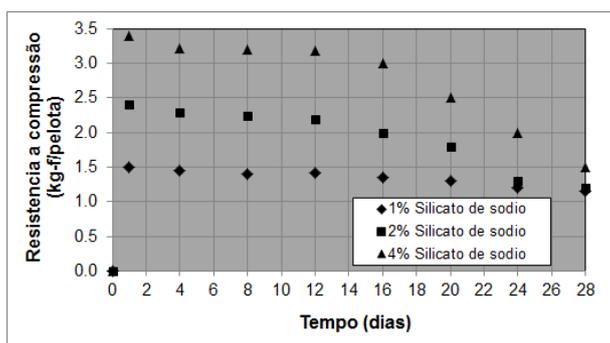


Figura 8. Ensaio de compressão das pelotas auto-redutoras de cromita (P13, P14 e P15), aglomeradas com 1, 2 e 4% de silicato de sódio.

A figura 6 mostra a resistência das pelotas com adições de bentonita (0 - 1%) não apresentando grande diferença quanto a resistência, estas ficaram na faixa de 1-2 kg-f/pelota, já as pelotas com adições de 1% de bentonita e 0,2% de CMC atingiu resistência na faixa de 3-4 kg-f/pelota, provavelmente devido a um aumento da viscosidade da mistura, aumentando a sua resistência a compressão.

A figura 7 mostra a resistência das pelotas com adições de bentonita (0 até 1%) mais adições de 12% de cal hidratada nas pelotas auto-redutoras P7, P8, P9, P10 e P11, apresentando um aumento de resistência com o decorrer do tempo, atingindo uma resistência de 2,6 kg-f/pelota na pelota 11 (1% de bentonita, 12% de cal hidratada) no dia 20. Comparando-se a pelota P12 (2% de melão e 8% de cal hidratada) com as outras (P7, P8, P9, P10 e P11) esta tem uma resistência à compressão de 5,5 kg-f/pelota no dia 28. Acontece isso porque a adição de cal hidratada provavelmente reage com o meio ambiente formando um carbonato e o melão é um aglomerante bastante viscoso conferindo maior resistência à compressão.

A figura 8 apresenta o ensaio de compressão nas pelotas auto-redutoras de cromita P13, P14 e P15 com adições de 1, 2 e 4% de silicato de sódio, respectivamente, observando-se um decréscimo na resistência a compressão nas três pelotas estudadas com o decorrer dos dias e obtendo-se uma maior resistência a frio na pelota com adição de 4% de silicato de sódio após 24 horas de serem fabricadas. Acontece isso provavelmente porque o silicato de sódio por ser um material bastante higroscópico, absorve a umidade do ar, prejudicando a sua resistência a compressão. Diante deste fato é melhor manter secas as pelotas e guardar a vácuo num dessecador antes e após de realizados os demais ensaios.

3.3 Ensaio de Comportamento Mecânico a Altas Temperaturas

3.3.1 Influência do aglomerante

As figuras 9 a 13 mostra a resistência a compressão das pelotas auto-redutoras P1 - P15, nas temperaturas de 1173, 1273, 1373, 1473 e 1573K, observando a influência do aglomerante. Na figura 9 observa-se que a pelota P15 atinge uma resistência a compressão de 15 kg-f/pelota em duas horas a 1173K.

* Contribuição técnica ao 69^o Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14^o ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

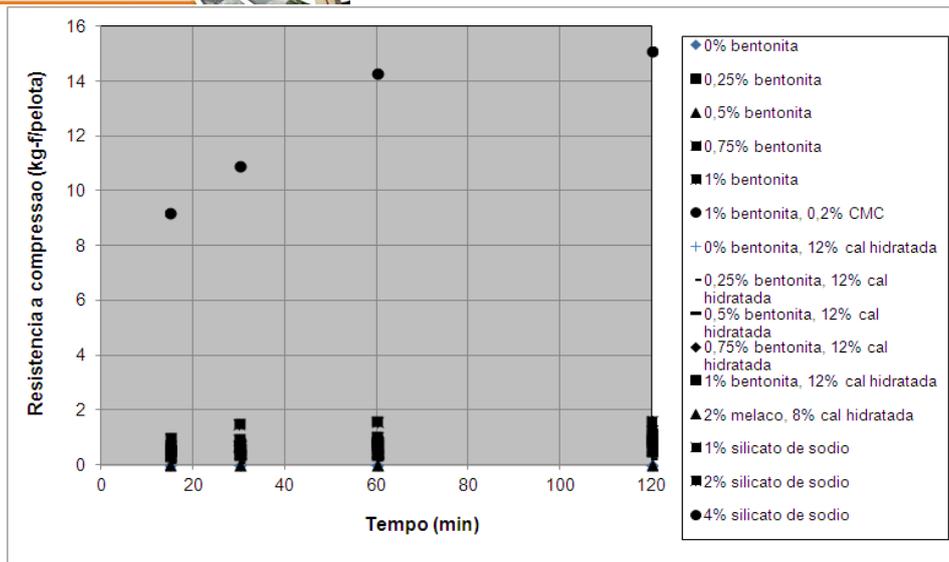


Figura 9. Resistência à compressão das pelotas (P1- P15) na temperatura de 1173K.

Mesmo comportamento pode-se verificar nas temperaturas de 1273, 1373, 1473 e 1573K das pelotas auto-redutoras P1 a P15, atingindo-se resistência a compressão de 15,5, 17, 17,5 e 19 kg-f/pelota respectivamente, da composição da pelota P15, como mostrado nas figuras 10, 11, 12 e 13.

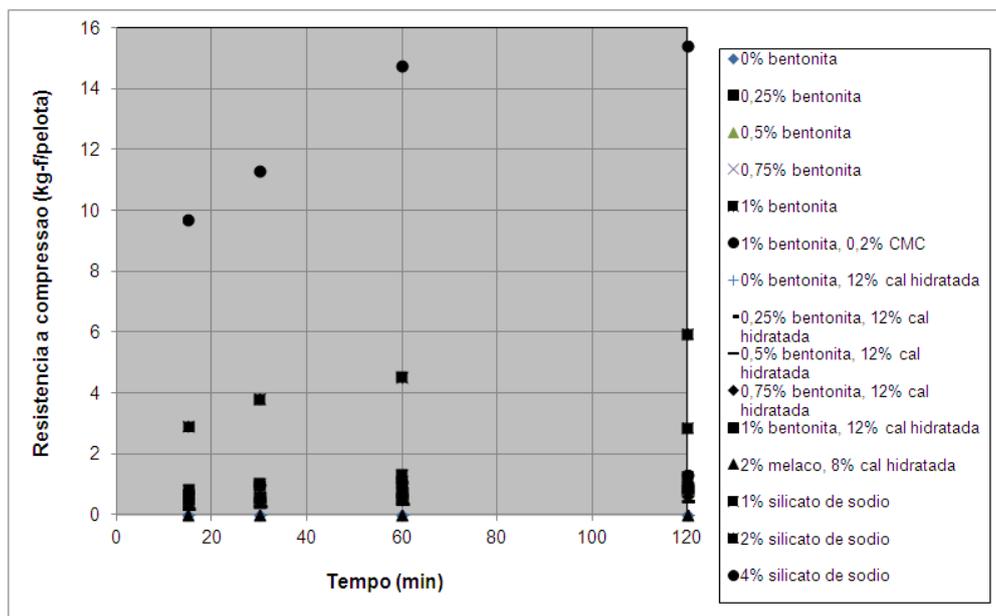


Figura 10. Resistência à compressão das pelotas (P1 a P15) na temperatura de 1273K.

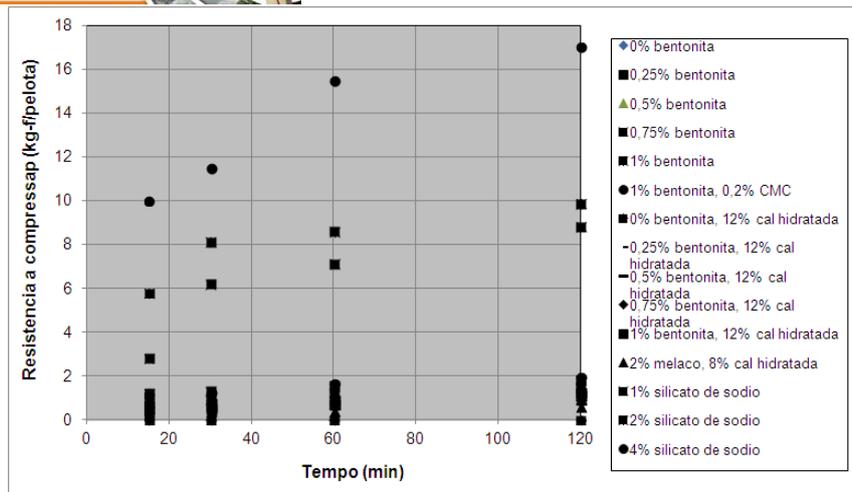


Figura 11. Resistência à compressão das pelotas (P1 a P15) na temperatura de 1373K.

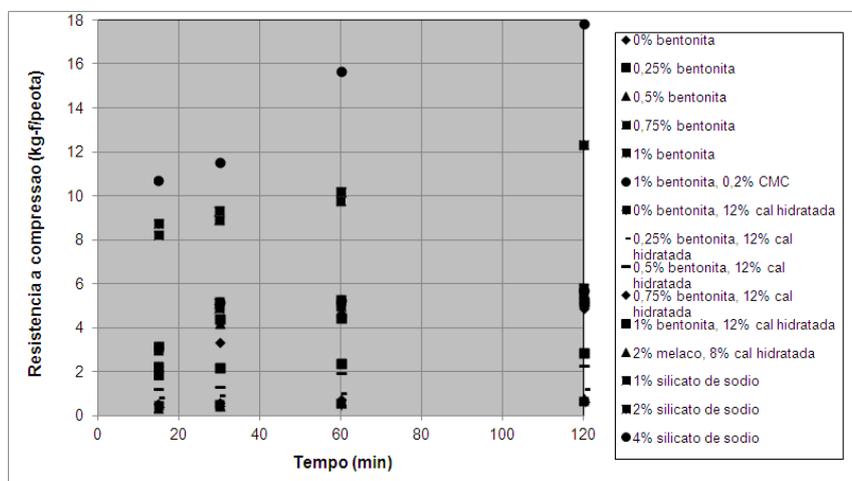


Figura 12. Resistência à compressão das pelotas (P1 a P15) na temperatura de 1473K.

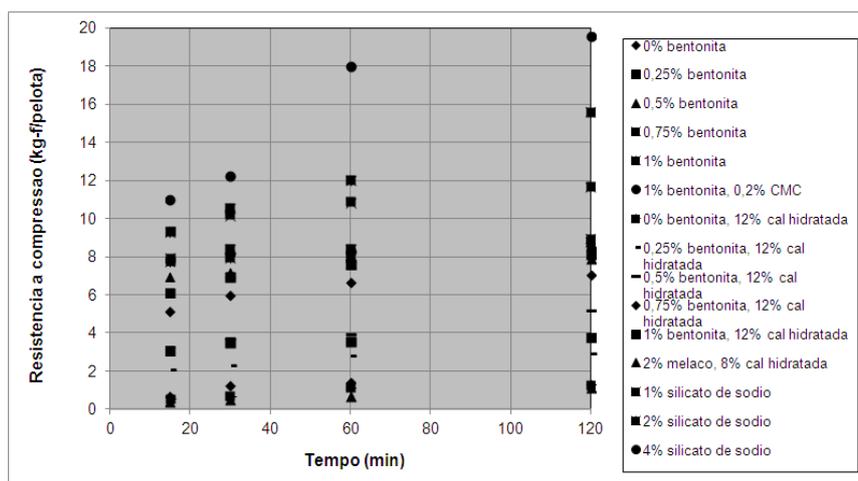


Figura 13. Resistência à compressão das pelotas (P1 a P15) na temperatura de 1573K.

Acontece isso porque o silicato de sódio perde água na sua composição, por ser submetida a tratamento térmico 1173 – 1573K, formando-se nessas temperaturas a fase fundida (silicato_s), que aglomera os finos da composição da pelota, conferindo-lhe maior resistência à compressão. Então a pelota auto-redutora com 4% de silicato

* Contribuição técnica ao 69^o Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14^o ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



de sódio (P15) deu o melhor resultado, nas resistências à compressão a frio e a quente, obtendo-se 15 kg-f/pelota a 1173K. Tendo-se o melhor resultado com a pelota P15, procedeu-se a uma análise microestrutura por EDS, para verificar o fato da melhora, da sua resistência mecânica a quente.

A figura 14 apresenta a parte central das pelotas após os ensaios a 1573K, durante 120 minutos. Pode-se observar uma fase incipiente de escória formado basicamente por sílica (SiO_2) dissolvendo as partículas de cromita (indicação 1, figura 14a) formando um silicato com óxidos de alumínio, magnésio, cromo e ferro (indicação 4, figura 14b).

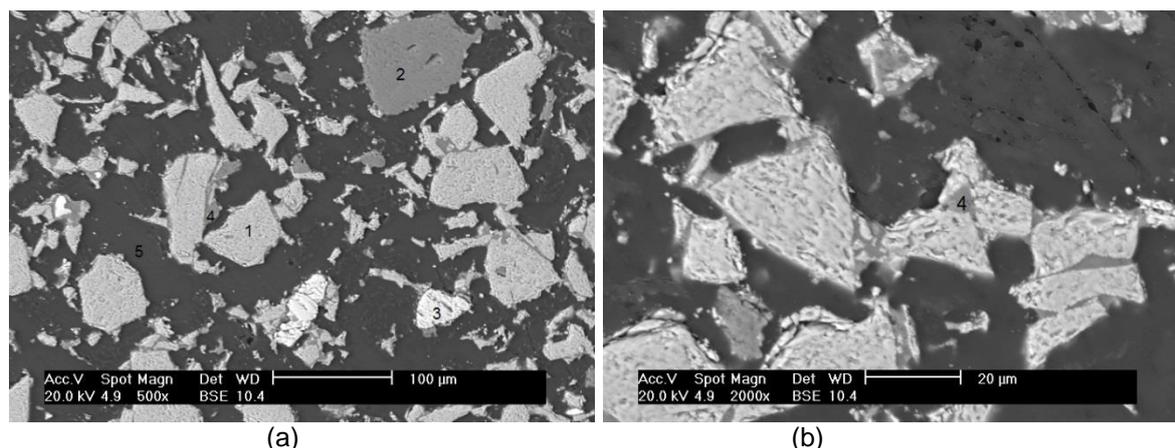


Figura 14. Elétrons retro-espalhados da pelota P15 (4% silicato de sódio), após 1573K, 120 min. (a) 500X, (b) 2000X

Tabela 4. Composição química do centro da pelota P15, analisada por EDS no MEV. Temperatura de 1573K (120 minutos). Figura 14.

% massa	O	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Fe
1	14,62	16,66	15,57	0,27	0,31	41,40	11,16
2	26,40	26,98	1,22	40,08	0,20	1,49	3,63
3	14,40	13,98	14,22	0,08	0,20	41,49	15,63
4	20,26	23,10	3,33	43,14	2,51	2,09	5,58
5	Resina de embutimento						

Observando a micrografia atinge-se uma resistência a quente da pelota P15 de 20 kg-f/pelota a 1573K, pela formação incipiente de escória exclusivamente pela presença do aglomerante (silicato de sódio), já que para uma boa sinterização, as pelotas auto-redutoras de cromita precisariam ser submetidas mínimo a 1773K. Porém é mais conveniente reduzir nesta temperatura (1773K) e logo fazer fusão para a separação do metal/escória.

3.3.2 Ensaio de redução

Tendo-se que a composição da pelota P15 é o melhor resultado nos ensaios de compressão de cura a frio e após de serem submetidos a altas temperaturas, procedeu-se aos ensaios de redução com esta.

A figura 15 mostra a evolução da redução ao longo do tempo da pelota P15 com 4% de silicato de sódio na temperatura de 1773K, atingindo-se fração de reação unitária nos 10 minutos de ensaio.

* *Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.*

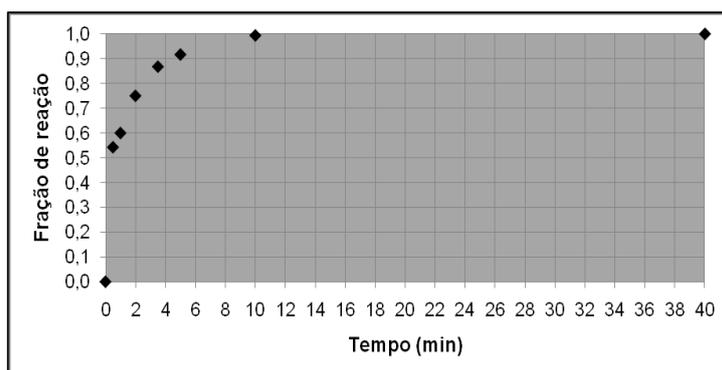


Figura 15. Evolução da redução ao longo do tempo, a 1773K, para pelota P15.

Após os ensaios de redução, as pelotas foram examinadas metalograficamente em microscópio eletrônico de varredura, com o objetivo de observar a evolução da redução ao longo do tempo e das reações para a pelota ensaiada na temperatura de 1773K, fazendo-se a análise dos produtos de reação no centro das pelotas, após o embutimento a frio, tomando-se sempre a fração de reação da pelota como uma média da evolução da redução, já que existe diferença morfológica entre o centro e a superfície da pelota auto-redutora, segundo Zambrano [3]. As figuras 16 a 21, com aumento de 500 vezes, mostram a evolução com o tempo da redução da pelota P15, contendo na sua composição 4% de silicato de sódio. Na figura 16 observa-se que a redução só ocorreu em partículas de cromita bastante finas (indicação 1 da figura 16), apresenta formação incipiente de fase escória (indicação 3 da figura 16) com uma pequena dissolução das partículas grandes de cromita (indicação 2 da figura 16) pela presença de óxidos de Al, Si, Mg e Cr (indicação 3, tabela 5). Na figura 17 há um enriquecimento dos nódulos metálicos (indicação 1, tabela 6) se compararmos o nódulo metálico da figura 15 (indicação 1, tabela 5), tem formação ainda incipiente de fase escória (indicação 3 da figura 17) com menores teores de Cr e Fe (indicação 3, tabela 6) se compararmos a escória da figura 16 (indicação 3, tabela 5). Na figura 18, observa-se nódulos metálicos maiores com 64 e 26,5% de Cr e Fe respectivamente (indicação 1 da tabela 7) têm formação de fase escória (indicação 3 da figura 18) com menores teores de Cr e Fe dissolvidos nela (indicação 3, tabela 7). Então, pode-se dizer que a redução é decorrente, nesse estágio, de diversos mecanismos simultâneos, tais como: i) redução via CO/cromita; ii) redução C/cromita; iii) redução via C dissolvido na fase metálica/cromita; iv) redução do CrO dissolvido pelo carbono da fase metálica e v) reação de Boudouard com carbono da fase metálica. Na figura 19, observa-se a dissolução das partículas grandes de cromita numa fase escória semi-viscosa (indicação 2 da figura 19) pela presença de óxidos de Al e Mg de alto ponto de fusão, têm formação de uma fase metálica coalescida, com altos teores de Cr e Fe (indicação 1 da figura 19) provocando a redução das partículas de cromita mais perto a ele pela presença de trincas e pontos metálicos nas suas superfícies. Neste estágio provavelmente a

redução via CO/cromita foi prejudicada, mas os outros mecanismos descritos anteriormente, estão presentes simultaneamente. Na figura 20, observa-se dissolução e redução das partículas grandes de cromita numa fase escória viscosa (indicação 2 e 3 da figura 20) pela presença de óxidos de Al, Mg e Si de alto ponto de fusão, têm formação de uma fase metálica coalescida com altos teores de Cr e

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



Fe (indicação 1 da figura 20) provocando a redução das partículas de cromita mais longas a ela, pela presença de trincas e pontos metálicos nas suas superfícies. Neste estágio provavelmente por ser uma escória mais viscosa e porosa a redução via CO/cromita pode estar presente junto aos outros mecanismos descritos anteriormente. A presença de sódio na fase escória é pela adição do silicato de sódio com teores abaixo de 4%, tendo-se cuidado de conservar este teor, já que este é corrosivo aos refratários do forno. Na figura 21, observa-se formação de duas fases escória e metal (indicações 1 e 2 da figura 21) com altos teores de Cr e Fe (indicação 1 da tabela 10) e baixos teores metálicos abaixo de 1% na escória (indicação 2 da tabela 10). A pelota conserva a sua porosidade, a escória é mais viscosa pela presença de óxidos de Al e Mg de alto ponto de fusão vindos diretamente da redução das partículas maiores de cromita, melhorando possivelmente a redução CO/cromita e produzindo-se a redução junto aos outros mecanismos já descritos.

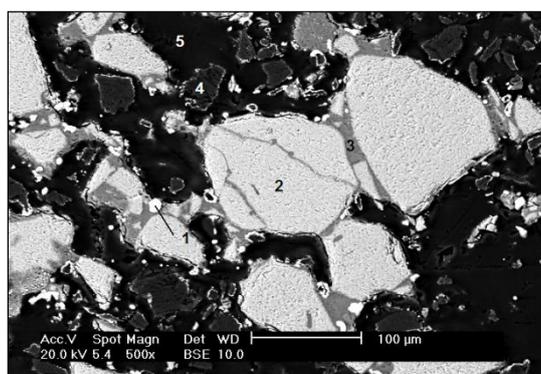


Figura 16. Elétrons retro-espalhados da pelota P15 (4% silicato de sódio) na temperatura de 1773K. Fração de reação média de 0,54, com 0,5 minutos de ensaio.

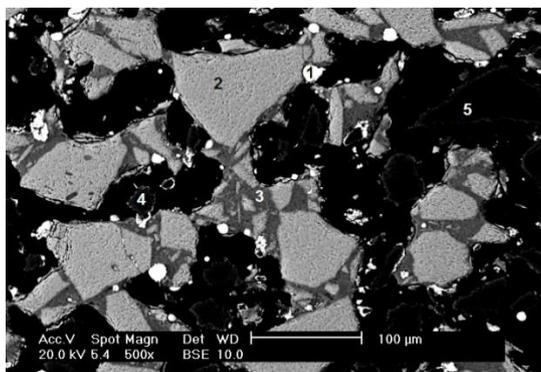


Figura 17. Elétrons retro-espalhados da pelota P15 (4% silicato de sódio) na temperatura de 1773K. Fração de reação média de 0,60, com 1 minuto de ensaio.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

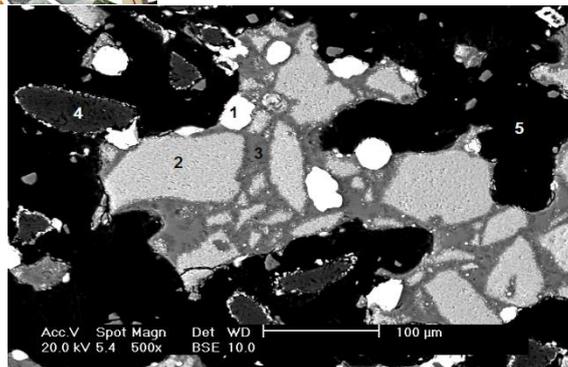


Figura 18. Elétrons retro-espalhados da pelota P15 (4% silicato de sódio) na temperatura de 1773K. Fração de reação média de 0,75, com 2 minutos de ensaio.

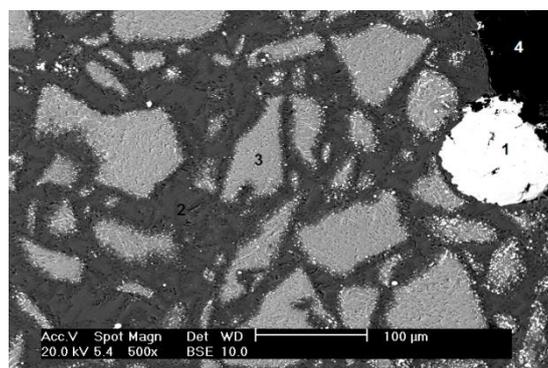


Figura 19. Elétrons retro-espalhados da pelota P15 (4% silicato de sódio) na temperatura de 1773K. Fração de reação média de 0,86, com 3,5 minutos de ensaio.

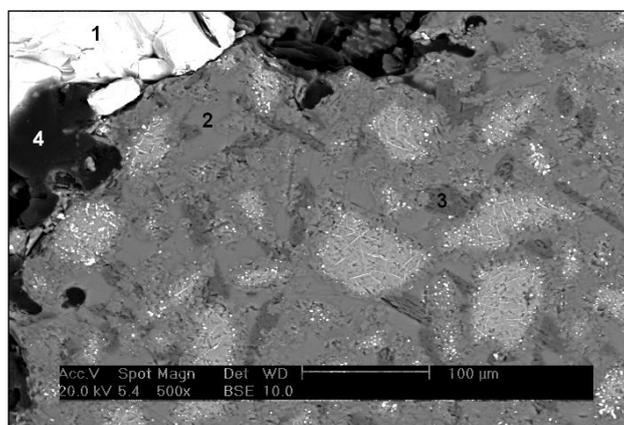


Figura 20. Elétrons retro-espalhados da pelota P15 (4% silicato de sódio) na temperatura de 1773K. Fração de reação média de 0,91, com 5 minutos de ensaio.

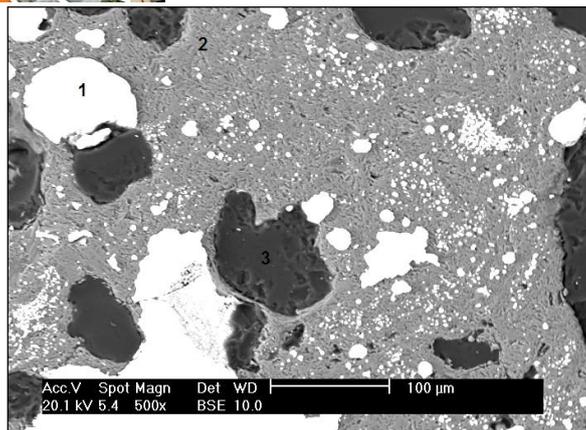


Figura 21. Elétrons retro-espalhados da pelota P15 (4% silicato de sódio) na temperatura de 1773K. Fração de reação media de 0,99 com 10 minutos de ensaio.

Tabela 5. Composição química do centro da pelota P15 analisada por EDS no MEV. Temperatura de 1773K e 0,5 minutos de ensaio. Figura 16

% massa	O	C	Mg	Al	Si	Ca	P	S	Cr	Fe
1	-	7,63	-	-	0,72	-	0,34	0,38	46,18	44,75
2	Cromita									
3	26,97	-	15,55	14,49	34,75	0,19	-	-	7,15	0,90
4	Coque de petroleo									
5	Resina de embutimento									

Tabela 6. Composição química do centro da pelota P15 analisada por EDS no MEV. Temperatura de 1773K com 1 minuto de ensaio. Figura 17

% massa	O	C	Mg	Al	Si	Ca	P	S	Cr	Fe
1	-	7,65	-	-	0,38	-	0,21	0,14	68,14	23,48
2	Cromita									
3	26,88	-	11,30	17,88	37,79	0,16	-	-	5,34	0,66
4	Coque de petroleo									
5	Resina de embutimento									

Tabela 7. Composição química do centro da pelota P15 analisada por EDS no MEV. Temperatura de 1773K com 2 minutos de ensaio. Figura 18

% massa	O	C	Na	Mg	Al	Si	Ca	P	S	Cr	Fe
1	-	8,12	-	-	-	0,55	-	0,21	0,18	64,37	26,57
2	Cromita										
3	24,85	-	3,10	24,84	8,59	34,26	0,15	-	-	3,60	0,61
4	Coque de petroleo										
5	Resina de embutimento										

Tabela 8. Composição química do centro da pelota P15 analisada por EDS no MEV. Temperatura de 1773K com 3,5 minutos de ensaio. Figura 19

% massa	O	C	Na	Mg	Al	Si	Ca	P	S	Cr	Fe
1	-	8,58	-	-	-	0,59	-	0,06	0,08	64,41	26,28
2	27,32	-	2,88	13,35	18,78	35,93	0,25	-	-	1,24	0,26
3	Cromita										
4	Resina de embutimento										

* Contribuição técnica ao 69^o Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14^o ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



Tabela 9. Composição química do centro da pelota P15 analisada por EDS no MEV. Temperatura de 1773K com 5 minutos de ensaio. Figura 20

% massa	O	C	Na	Mg	Al	Si	Ca	P	S	Cr	Fe
1	-	8,29	-	-	-	0,57	-	0,51	0,20	62,92	27,51
2	17,92	-	2,01	17,05	23,13	38,27	0,06	-	-	0,95	0,60
3	20,41	-	1,50	31,96	4,59	39,43	0,34	-	-	1,26	0,51
4	Resina de embutimento										

Tabela 10. Composição química do centro da pelota P15 analisada por EDS no MEV. Temperatura de 1773K com 10 minutos de ensaio. Figura 21

% massa	O	C	Na	Mg	Al	Si	Ca	P	S	Cr	Fe
1	-	8,38	-	-	-	0,48	-	0,26	0,19	61,23	29,45
2	25,51	-	1,08	24,56	38,42	9,37	0,20	-	-	0,70	0,16
3	Resina de embutimento										

3.3.3 Ensaios de crepitação

As pelotas P1 a P15, foram ensaiadas nas temperaturas de 1173, 1273, 1373, 1473, 1573K, durante 5 minutos obtendo-se como resultados um índice de crepitação (IC) igual à zero, conferindo que as pelotas auto-redutoras não apresentam crepitação nas temperaturas de ensaio.

3.3.4 Ensaios a quedas repetidas

As pelotas P1 a P15 passaram por ensaios a quedas repetidas, obtendo-se melhores resultados de queda (uma media de 5,1), nas pelotas P15 com aglomerante de 4% de silicato de sódio, após de serem secadas.

4 CONCLUSÕES

Para as condições e pelos dados experimentais obtidos no presente trabalho, podem-se extrair as seguintes conclusões:

- Comparando-se as pelotas auto-redutoras (P1-P15) quanto à resistência a compressão das pelotas secas, a verde, e após tratamento térmico, os melhores resultados foram:
 - Resistência a compressão da pelota seca: 5 kg-f/pelota da pelota P15 (4% silicato de sódio).
 - Resistência a compressão a verde após 28 dias de cura: 5,5 kg-f/pelota da pelota P12 (2% melaço e 8% de cal hidratada).
 - Resistência a compressão após tratamento térmico: 15 e 15,5 kg-f/pelota para as temperaturas de 1173 e 1273K respectivamente da pelota P15 (4% silicato de sódio).
- As pelotas auto-redutoras (P2-P15) após secas, não apresentaram crepitação nas temperaturas de 1173, 1273, 1373, 1473 e 1573K.
- A pelota P15 atingiu fração de reação unitária em 10 minutos de ensaio à temperatura de 1773K.
- A formação de escória aos 3,5 minutos de ensaio da pelota P15, a 1773K, prejudicou a reação de redução via CO/cromita.
- Os mecanismos: i) redução via CO/cromita; ii) redução C/cromita; iii) redução via C dissolvido na fase metálica/cromita iv) redução do CrO dissolvido pelo carbono da fase metálica e v) reação de Boudouard com carbono da fase metálica, estão presentes ao longo da evolução da redução.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



6. Os resultados indicam que com o aglomerante silicato de sódio obteve-se resultados razoáveis com ênfase na resistência a quente.
7. O controle da umidade das pelotas pela utilização do silicato de sódio é um parâmetro crítico e fundamental para a resistência mecânica das pelotas tanto a frio como a quente.

Agradecimentos

À FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo), CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e Pontificia Universidad Católica del Peru, pelo apoio financeiro para a apresentação deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 Mantovani MC. Comportamento a frio e a quente de pelotas auto-redutoras de residuo de aciaria elétrica. [Mestrado], São Paulo, Escola Politecnica, Universidade de São Paulo 1998.
- 2 Marcheze ES. Resistencia mecanica a frio e crepitação em pelotas auto-redutoras. [Mestrado], São Paulo, Escola Politecnica, Universidade de São Paulo, 1994.
- 3 Zambrano AP, Takano C, Nogueira AEA, Mourão MB, Tagusagawa SY. The reduction of self-reducing chromite pellets at 1773K intrapellet gradients. International Journal of Research and Reviews in Applied Sciences. 2012; 13(1): 330-339.
- 4 Zambrano AP, Takano C, Mourão Mb, Tagusagawa SY, Iguchi Y. High Carbon Ferro-Chromium by Self-Reducing Process: Effects of Fe-Si and fluxing agent additions. ISIJ International. 2011; 51(8):1296-1300.
- 5 Zambrano AP, Takano C, Mourão MB, Nogueira AEA. High Carbon Ferro-Chromium by Self-Reducing Process: Fundamentals. Songklanakarin Journal of Science and Technology Research and Development. 2009;31:433-439.
- 6 Zambrano AP, Takano C, Mourão MB, Tagusagawa SY. High Carbon Ferro-Chromium by Self-Reducing Process. Journal of Iron and Steel Research International. 2009; 16:1342-1346.
- 7 Zambrano AP, Takano C, Nogueira AEA, Mourão MB, Iguchi Y. Chromites Reduction Reaction Mechanism in Carbon-Chromites Composite Agglomerates at 1173K. ISIJ International, 2007; 47:1585-1589.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.