

LIGANTES ALTERNATIVOS PARA AGLOMERADOS AUTORREDUTORES: UMA ANÁLISE*

Cyro Takano¹
César Yuji Narita²
Marcelo Breda Mourão¹

Resumo

A tecnologia de autorredução apresenta um grande potencial por apresentar características de alta velocidade de redução e de eficiência energética, resultando em economia de energia e em alta produtividade na produção de metal primário. Têm-se dois processos consolidados de aglomeração. A utilização de cimento como aglomerante, com cura a frio que formam hidratos que conferem resistência, apresenta problema principal de sofrer degradação às temperaturas na faixa de 800 a 1000 °C, devido à decomposição dos hidratos. O outro processo é o de utilização das propriedades do carvão de alta fluidez e tratá-lo termicamente para que sirva de redutor e aglomerante. Este processo não é o de cura a frio, porém diminui consideravelmente a quantidade de escória em comparação com a utilização de cimento. O objetivo deste trabalho é o de analisar, na literatura técnica, os aglomerantes alternativos e iniciar os ensaios para verificar os comportamentos de resistência mecânica, principalmente a quente. Em função dos resultados a etapa seguinte será a de projetar um processo que seja compatível com resistência mecânica a quente. A análise resultou em sugestões para os ensaios. Os resultados preliminares, com utilização de bentonita e ácido bórico estão indicando resistência a quente das pelotas melhores que as obtidas com a utilização de cimento.

Palavras-chave: Autorredução; Aglomerantes alternativos.

ALTERNATIVE BINDERS FOR ORE-CARBON COMPOSITE AGGLOMERATE: AN ANALYSIS

Abstract

The technology of self reduction of iron ore presents great potential due its high reduction rate and better energy efficiency, resulting in energy saving and high productivity of iron. There are two main processes for agglomeration of iron ore-carbon composites. The first one uses cement as binder, the hydrates formed during the cold curing strengthen the agglomerate. But its main drawback is that at temperatures between 800 and 1000 °C the hydrates start to decompose, lowering the mechanical strength. The other process uses the thermal plasticity of coking coals to bind the particles of the agglomerate, so there is no need for additional binders. This process decreases considerably the generation of slag compared to the agglomerates with cement. The objective of this paper is to analyze alternative binders and to do tests to verify their effects on mechanical strength, especially at higher temperatures. After the results, the next step is to design a process to produce agglomerates with improved properties. The analysis resulted in suggestions for the tests. The preliminary tests showed that agglomerates with bentonite and boric acid indicates better mechanical strength at high temperatures to those with cement.

Keywords: Self reduction; Alternative binders.

¹ Professor Associado, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.

² Engenheiro Metalurgista, Doutorando, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

A tecnologia de autorredução apresenta um grande potencial por apresentar características de alta velocidade de redução e de eficiência energética, resultando em economia de energia e em alta produtividade na produção de metal primário. Desde década de 1960 o assunto vem sendo pesquisado e o Brasil tem sido pioneiro no desenvolvimento tecnológico com a implantação do processo TECNORED, já consolidado numa planta com módulo de demonstração industrial, da VALE, em Pindamonhangaba. Melhorias, adaptações ao processo e novas concepções dependem de entender e melhorar o comportamento quanto à degradação dos aglomerados auto-redutores às altas temperaturas, principalmente após o início das reações de redução. Os aglomerantes utilizados têm sido principalmente cimento Portland e alguns orgânicos. Em auto-redução, praticamente, não há pesquisas buscando outras alternativas, sejam de sinergismos entre aglomerantes inorgânicos e orgânicos, sejam de oxidados inorgânicos que atuam na aglomeração pela formação de fases líquidas incipientes às temperaturas acima de 500°C.

O objetivo deste trabalho é o de analisar, na literatura técnica, os aglomerantes alternativos e iniciar os ensaios para verificar os comportamentos de resistência mecânica, principalmente a quente. Neste trabalho são apresentadas as análises com sugestões e alguns resultados experimentais preliminares. Os trabalhos terão prosseguimento com os ensaios experimentais indicados pela presente análise para melhor entender os mecanismos de degradação, principalmente às temperaturas acima de 500°C, quando se iniciam as reações de reduções, com as transformações de fase.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Análise dos aglomerantes

Os materiais aglomerantes podem ser classificados em inorgânicos e orgânicos. A figura 1 mostra a classificação dos aglomerantes e fornece uma gama de materiais.

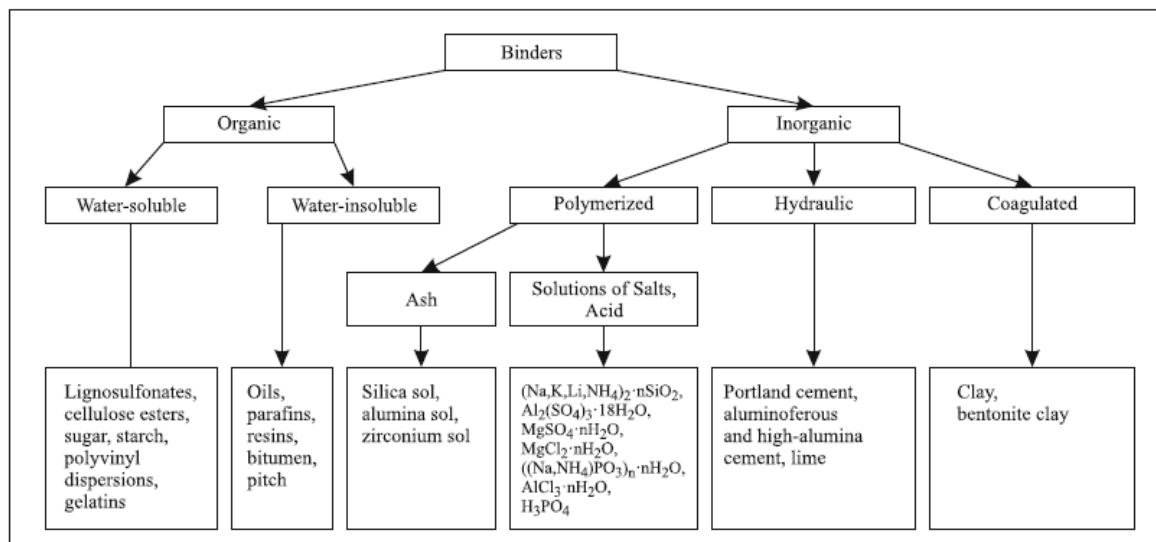


Figura 1. Classificação geral dos aglomerantes [1].

2.1.1 Aglomerantes orgânicos

Os aglomerantes orgânicos não contribuem para formação de escórias, são eficientes com pequenas adições, alguns menores que 0,1%, porém a maioria deles se decompõe, volatilizam ou queimam (aglomerados não autorredutores), a altas temperaturas (acima de 300 a 500 °C, veja tabela 1) e perdem a eficiência de aglomeração. É necessário também a utilização de dispersantes e cuidado no processo de adição para se ter uma mistura homogênea.

Tabela 1. Perda de massa percentual com a temperatura de alguns aglomerantes orgânicos [2]

	Loss on ignition (percent of initial weight)	
	300 °C	1,000 °C
Cellulose derivatives	34 - 53	83 - 95
Dairy wastes	58 - 70	95 - 100
Natural gums	67 - 85	91 - 100
Wood products	51 - 85	85 - 96
Starch-acrylic copolymers	23 - 58	79 - 84
Starches	51 - 91	87 - 100
Coal products	12 - 31	65 - 78

Eles são bons para melhorar as resistências à compressão de aglomerados verdes e secos. Há exceções, principalmente quando utilizados aproveitando-se do efeito sinérgico entre os mesmos e com os materiais inorgânicos.

Industrialmente alguns aglomerantes orgânicos, com ou sem sinergismo com inorgânicos, são utilizados para aglomerados convencionais, não autorredutores. São principalmente os poliácridamida e amido de milho juntamente com bentonita. Há indicações na literatura [2] mostrando potencial para utilização de derivados de celulose, em processos convencionais de aglomeração, não autorredutores: são

principalmente de Carboxi-metil-celulose de sódio-CMC (tabela 2); peridur e hemicelulose.

Tabela 2. Efeitos do CMC e do dispersante na resistência de pelotas convencionais (de Moraes e Kawatra) [3]

Dosagem de aglomerante	Umidade %	Nº quedas/ pelota (45 cm) $\pm P_{95}$	Resistência à compressão ((N/pel) $\pm P_{95}$)					
			verde	seca	300°C	500°C	700°C	900°C
Bentonita (0,66%)	9,5	3,2 \pm 0,2	19,0 \pm 1,0	38,3 \pm 2,0	19,9 \pm 3,3	43,0 \pm 12,8	101,9 \pm 17,3	119,9 \pm 22,8
Bentonita (0,40%)+NaOH(0,02%)	9,0	2,9 \pm 0,2	18,1 \pm 0,9	20,7 \pm 0,7	16,8 \pm 1,0	40,3 \pm 8,3	58,1 \pm 31,2	141,78 \pm 5,6
CMC (0,04%)	8,9	2,4 \pm 0,2	16,9 \pm 0,6	15,9 \pm 0,7	10,9 \pm 1,0	19,0 \pm 5,6	67,7 \pm 20,3	51,2 \pm 3,8
CMC (0,04%)+NaOH (0,02%)	9,6	2,4 \pm 0,2	14,8 \pm 0,8	19,1 \pm 1,0	10,7 \pm 1,9	22,9 \pm 5,9	123,4 \pm 22,4	54,3 \pm 4,5
CMC (0,04%)+TPP (0,02%)	9,1	2,9 \pm 0,2	19,6 \pm 0,7	21,5 \pm 1,3	14,7 \pm 2,4	26,7 \pm 8,5	89,8 \pm 15,1	89,3 \pm 11,5
Carbonato de sódio (1,5%)	8,5	2,8 \pm 0,2	19,7 \pm 1,4	44,3 \pm 2,4	33,2 \pm 10,7	36,5 \pm 8,8	167,6 \pm 30,5	180,8 \pm 21,9
Silicato de sódio (1,5%)	9,0	1,9 \pm 0,1	11,2 \pm 0,6	52,6 \pm 4,6	36,6 \pm 7,8	74,7 \pm 6,5	120,2 \pm 16,8	151,4 \pm 21,2
Carbonato de sódio (0,75%)+silicato de sódio (0,75%)	9,8	3,0 \pm 0,2	17,5 \pm 0,7	51,9 \pm 4,9	24,2 \pm 3,9	32,2 \pm 4,9	99,0 \pm 18,3	108,0 \pm 12,0

Outros aglomerantes citados para utilização em aglomerados convencionais, não autorredutores são: peridur, alcotac, lama da indústria de papel; lignosulfonatos; alcatrão e betume.

2.1.2 Carvão de alta fluidez como auto-aglomerante e redutor

Carvão fóssil de alta fluidez como aglomerante é o que tem apresentado melhores resultados nos aglomerados autorredutores, principalmente a altas temperaturas, além de servir como redutor.

O conceito da utilização, como aglomerante autorredutor, de carvão de alta fluidez é decorrente do comportamento de carvões durante a coqueificação [4]. Forma-se uma fase plástica durante o aquecimento do carvão, na faixa de 400 a 800 °C, e após eliminação de grande parte dos voláteis, a aproximadamente 1100 °C, transforma-se em coque de alta resistência.

Em autorredução de minérios hematíticos de ferro, o teor de carbono fixo necessário é da ordem de 17 a 20% (40 a 50% em volume), e, portanto, a quantidade é suficiente para que forme uma fase plástica contínua envolvendo as partículas do minério, que ao coqueificar confere alta resistência mecânica. Resultados excelentes estão reportados [3-6] como solução para processos de autorredução, embora o processo não seja propriamente o de aglomeração a frio.

As vantagens são: não há adição de aglomerante; não há aumento na quantidade de escória; e, principalmente, mantém resistência às altas temperaturas (800 a 1000 °C). As desvantagens são: necessita carvão fóssil de alta fluidez (log-max fluidez= 3-4); briquetagem a quente (400 - 600 °C) [4-7] ou briquetagem a frio e tratamento térmico posterior [8].

A Figura 2 mostra os resultados de resistência mecânica e densidade, antes e após tratamento térmico a 500 °C dos briquetes autorredutores contendo 20 a 30% de carvão de alta fluidez.

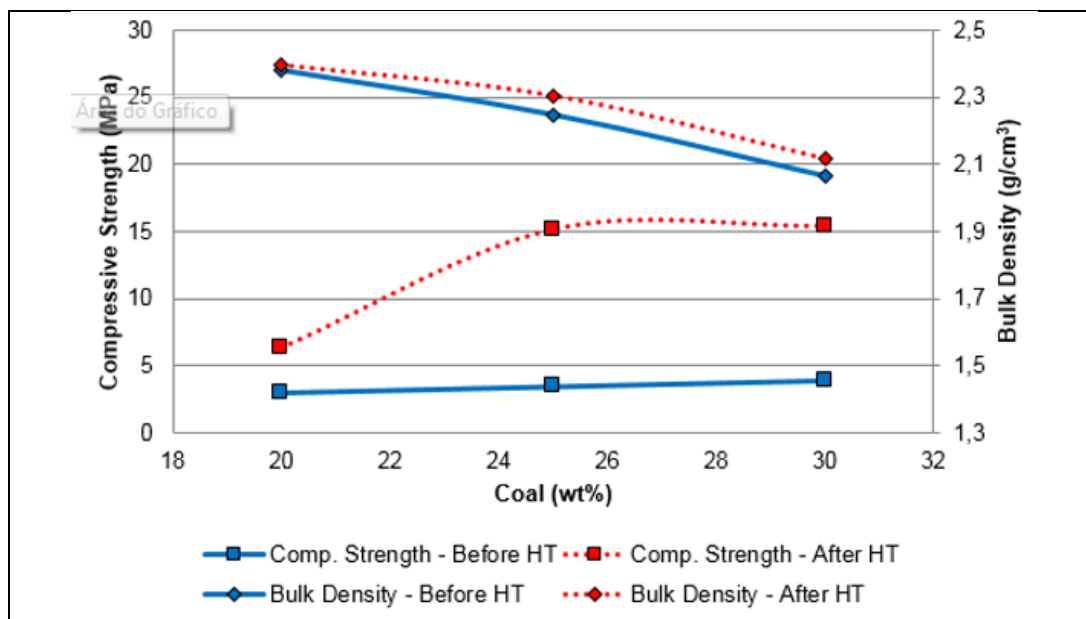


Figura 2. Resistência à compressão e densidade dos briquetes autorredutores, antes e após tratamento térmico a 500 °C, com os teores de carvão fóssil de alta fluidez [8].

2.1.3 Aglomerantes inorgânicos

Entre os aglomerantes inorgânicos a bentonita sódica é mais utilizada e conhecida para aglomeração convencional, não autorredutora. A bentonita é uma classe de argilas e é um filosilicato (silicato "folha"). A sua estrutura de ordenamento peculiar permite absorção de água 10 ou mais vezes o volume inicial seco e forma-se um coloide com dispersão viscosa de plaquetas submicrométricas. Nos aglomerados com bentonita, após a secagem, essas plaquetas se aderem à superfície das partículas de minério e atuam como pontes. As figuras 3, 4 e 5 ilustram os comportamentos da resistência mecânica das pelotas de bentonita e, como atuam na dispersão e na aglomeração.

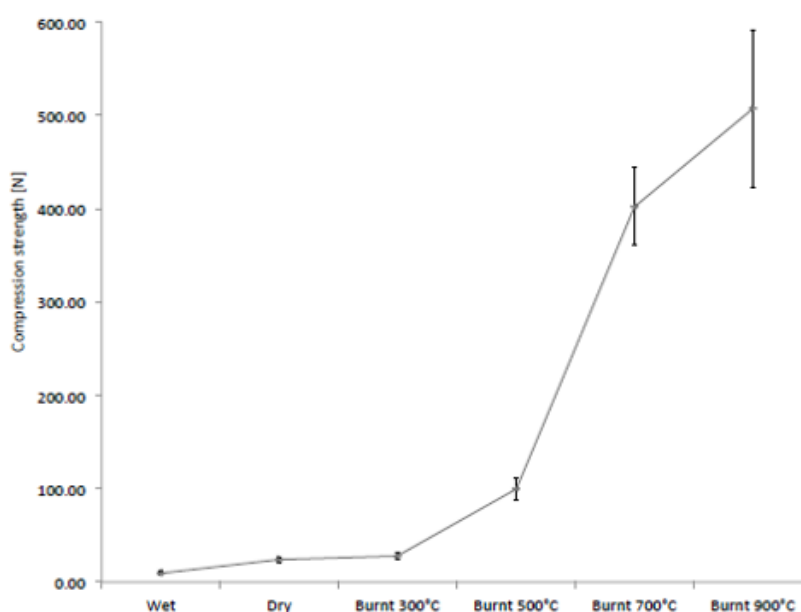


Figura 3. Resistência à compressão de pelotas com bentonita [9].

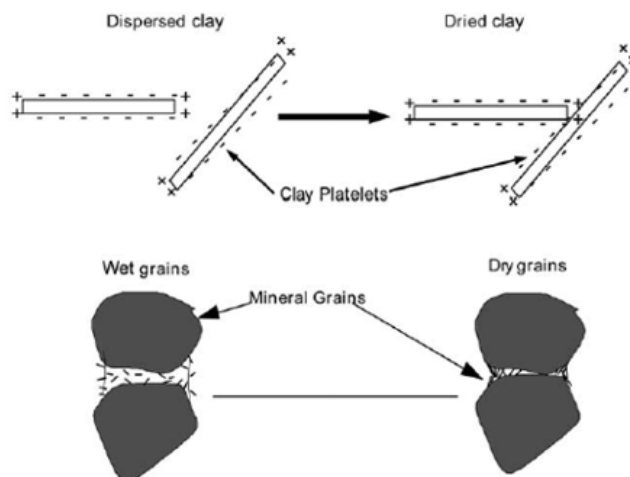


Figura 4. Ilustrações do comportamento das plaquetas de argila dispersadas e após secagem [10].

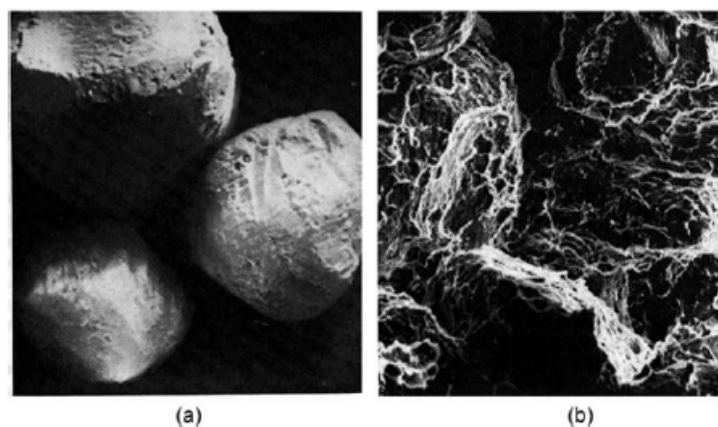


Figura 5. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de (a) sílica e (b) sílica ligada com bentonita, aumento de 250x [10].

Há inúmeros tipos de bentonita, porém a sódica é a mais eficiente, e a sua eficiência diminui com o aumento dos teores de íons cálcio e magnésio presentes. Utiliza-se na pelletização convencional, não autorredutora, da ordem de 0,7% na pelota.

Outra categoria de aglomerantes inorgânicos é a dita hidráulica. São os componentes que se hidratam e formam um gel e se consolida como ligantes. São os cimentos Portland, cimento aluminoso e mistura de cal com cinza pozzolânica (silicato e aluminossilicato extremamente finos) formando um cimento “in situ”. Os componentes mais importantes presentes nesses cimentos são aluminato de tri-cálcio (hidratação rápida) e silicato de tri-cálcio (cura normal de 28 dias para cimento Portland). O cimento Portland é o aglomerante normalmente utilizado nas pelotas autorredutoras, em quantidades de 7 a 10%. É um aglomerante de cura a frio, necessita de tempo de cura e aumenta a quantidade de escória final. O problema maior é a perda drástica de resistência mecânica na faixa de temperaturas de 800 a 1000 °C, em que ocorrem os fenômenos de redução, decomposição dos hidratos que servem de aglomeração, e de inchamento.

Ainda, entre os inorgânicos, embora as pesquisas sejam poucas, merecem destaques os aglomerantes contendo sódio, potássio e boro, os quais transformam em fases

oxidadas de baixo ponto de fusão. A eventual formação, mesmo localizada e incipiente, da fase líquida, procede com dissolução parcial dos componentes do minério e ela age como mecanismo de endurecimento por sinterização com formação da fase líquida. Com isso esses componentes podem melhorar a resistência dos aglomerados a temperaturas a partir de 500 °C. Resultados aceitáveis estão reportados com 0,5% de silicato de sódio [11] e com colemanita calcinada (componente básico é o óxido de boro) [12,13]. A tabela 3 mostra alguns resultados com colemanita e efeitos sinérgicos com alguns componentes orgânicos, para pelotas convencionais, não autorredutoras.

Tabela 3. Resistência à compressão de pelotas preaquecidas a 1000 °C e queimadas a 1300 °C (kg/pellet) [12]

Binders and dosages	Preheated strength at 1000°C	Fired strength at 1300°C
Bentonite 0.50% (reference pellets)	49.60 ±5.63	381.10 ±42.25
Calcined Colemanite 0.25% +	83.90 ±7.49	478.90 ±44.70
Calcined Colemanite 0.50% +	116.10 ±5.71	602.00 ±54.80
Calcined Colemanite 0.75% +	151.40 ±22.80	772.00 ±95.37
Calcined Colemanite 1.00% +	219.30 ±18.11	893.60 ±76.80
CMC 0.10% + Calcined Colemanite 0.50%	121.00 ±10.37	535.10 ±48.68
CMC 0.10% + Calcined Colemanite 1.00%	199.80 ±21.127	841.10 ±77.10
Corn starch 0.10% + Calcined Colemanite 0.50%	118.20 ±5.61	512.20 ±68.03
Corn starch 0.10% + Calcined Colemanite 1.00%	217.80 ±16.71	736.90 ±86.57
DPEP06-007 Polymer 0.10% + Calcined Colemanite 0.50%	127.50 ±11.98	457.70 ±51.86
DPEP06-007 Polymer 0.10% + Calcined Colemanite 1.00%	173.80 ±14.25	789.70 ±86.88

2.1.4 Análise específica dos aglomerantes para autorredução

Como já foi dito, o processo de autorredução apresenta um potencial para economia de energia e aumento de produtividade na produção de metal primário. O processo utiliza um aglomerado contendo mistura íntima de óxido e redutor carbonáceo. O carbono é hidrofóbico o que dificulta a sua aglomeração a verde em comparação com os processos sem teores elevados de carbono na mistura. A resistência mecânica desses aglomerados utilizando cimento, após a cura, decresce com o aumento do teor de carbono.

O cimento confere boa resistência após a cura, porém perde-a drasticamente durante a redução na faixa de 800 a 1000 °C.

Tendo em vista as propriedades dos aglomerantes orgânicos e inorgânicos, nota-se que as pesquisas fundamentais na área de aglomerantes para autorredução são bastante incipientes. A análise mostra que: i) os componentes orgânicos melhoram a resistência a verde; ii) a utilização de dispersantes podem melhorar a distribuição mais homogênea da mistura principalmente para adição de teores baixos de aglomerantes; iii) componentes contendo sódio, potássio e boro podem aumentar a resistência do aglomerado a temperaturas a partir de 500 °C; iv) a bentonita sódica também pode melhorar a resistência do aglomerado a temperaturas acima de 500 °C.

3 ALGUNS RESULTADOS PRELIMINARES

Apenas para verificar os comportamentos de alguns aglomerantes citados na literatura com potenciais para aglomerados autorredutores foi preparado um lote de pelotas para ensaios preliminares.

Na figura 6 estão os resultados das pelotas autorredutoras de minério hematítico (pellet feed) contendo 9,4% finos de coque de petróleo e utilizando como aglomerante 2% de bentonita, 2% de ácido bórico e 2% de licor negro (lignosulfonato de sódio). Como dispersante foi adicionado 0,05% de tripolifosfato.

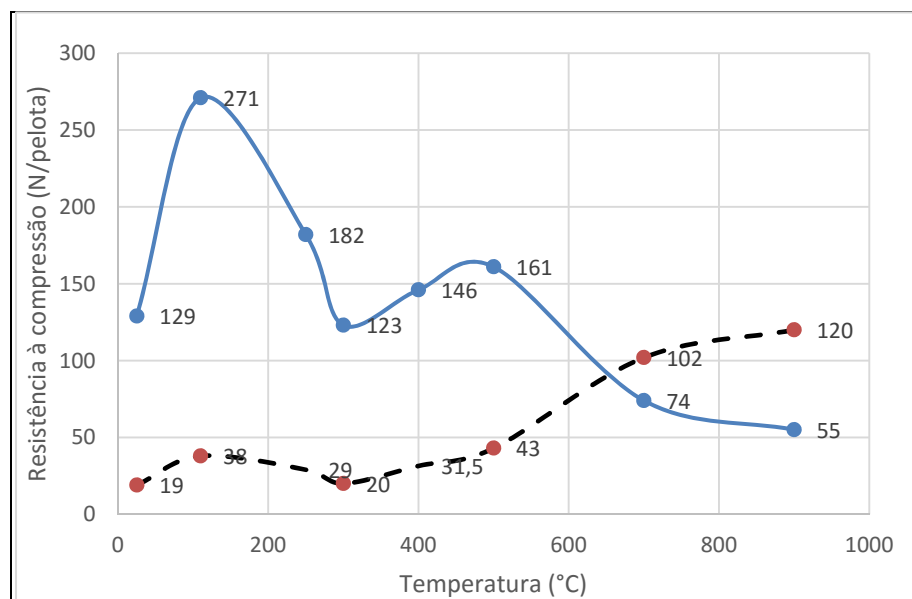


Figura 6. Resistência à compressão de pelotas com bentonita (linha tracejada) e de pelotas com finos de coque de petróleo, bentonita, ácido bórico, licor negro e tripolifosfato.

As pelotas foram obtidas num disco pelletizador de 400 mm de diâmetro, com aproximadamente 10% de umidade. Como o nível de compactação é bastante dependente do diâmetro do disco pelletizador os resultados das resistências à compressão são menores para discos menores.

Para efeito de comparação estão alocados os resultados obtidos por Moraes [2] em linha tracejada, para pelota convencional, não autorredutora, pelletizada com 0,67% de bentonita. Embora os teores dos aglomerantes e processos sejam diferentes, os resultados permitem analisar qualitativamente os comportamentos dos aglomerantes a altas temperaturas.

Observa-se que após a secagem a 110 °C atingiu-se um pico de 271 N/pelota, provavelmente resultante dos efeitos do sinergismo de bentonita com lignosulfonato de sódio, superior ao obtido por Moraes (38 N/pelota, com 0,67% de bentonita). O comportamento das duas curvas são semelhantes até 500 °C, embora com valores diferentes, como era de esperar. A 400 e 500 °C tanto a bentonita como o ácido bórico contribuem para aumentar a resistência. Para pelotas autorredutoras, acima de 500 °C, iniciam-se as reações de redução e o seu efeito na resistência é bastante deletéria. Observa-se que para pelotas não autorredutoras a resistência continuou a aumentar o que evidencia o efeito negativo da redução anulando e sobrepujando a resistência conferida pelos aglomerantes.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os aglomerados autorredutores utilizando cimento como ligante apresenta boa resistência após a cura, porém perde-a drasticamente a temperaturas entre 800 e 1000 °C. Para contornar esse problema há indicações de que alguns aditivos tais como materiais contendo sódio, potássio e boro poderiam melhorar a resistência a altas temperaturas, acima de 600 °C.

Os resultados preliminares indicam que as resistências a verde e a seco de pelotas autorredutoras podem ser melhoradas com adições de lignosulfonatos (subproduto da produção de celulose). A bentonita sódica e o ácido bórico contribuem para aumentar a resistência a partir de 400 °C e atinge o máximo de resistência na faixa de 500 a 600 °C, para pelotas autorredutoras. Nessas pelotas a partir dessas temperaturas iniciam-se as reações de redução e então a resistência cai drasticamente evidenciando que o efeito deletério da redução é grande e indica que sobrepuja ou anula os efeitos dos aglomerantes.

As pesquisas continuam para esclarecer e confirmar melhor esses comportamentos de aglomerados autorredutores.

Agradecimentos

O autores gostariam de agradecer à CNPq e à CAPES pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 Zemlyanoi KG. Temporary technological binders in industry. Refractories and Industrial Ceramics. Vol 53, No. 5, January 2013, p 283-288.
- 2 Halt JA, Kawatra SK. Review of organic binders for iron ore concentrate agglomeration. MINERALS & METALLURGICAL PROCESSING Vol. 31 No. 2 • May 2014, p 73-94.
- 3 Moraes SL, Kawatra SK. Avaliação do uso de combinações de aglomerantes na pelotização de concentrato de magnetita pela tecnologia de aglomeração em tambor (balling drum). Tecnol. Metal. Mater. Miner., São Paulo, v. 8, n. 3, jul.-set. 2011, , p. 168-173
- 4 Kasai A, Matsui Y, Noma F, Iwakiri F, Shimizu M. Cold strength enhancement mechanism of carbon composite iron ore hot briquet. Tetsu-To-Hagane/Journal of the Iron and Steel Institute of Japan. 2001: p. 313-319.
- 5 Kasai A, Matsui Y, Miyagawa K, Yamagata Y, Naito M. Development of carbon composite iron ore hot briquette and basic investigation on strength enhancing mechanism and reducibility. Science and Technology of Innovative Ironmaking for Aiming at Energy Half Consumption. MEXT. Tokyo, Japan, 2003, p 119-126.
- 6 Man-sheng C, Zheng-gen L, Zhao-cai W, Yagi J. Fundamental study on carbon composite iron ore hot briquette used as blast furnace burden. Steel Research International. Vol. 82, no 5, 2011, p 521-528.
- 7 Yokoyama H, Higuchi K, Ito T, Oshio A. DECREASE IN THE CARBON CONSUMPTION OF A COMMERCIAL BLAST FURNACE BY USING CARBON COMPOSITE IRON ORE. ICSTI 6th, 2012, Rio de Janeiro, Brazil, ABM. p 1031-1042
- 8 Narita CY, Mourao MB, Takano C. Development of composite briquettes of iron ore and coal hardened by heat treatment. Ironmaking and Steelmaking. Vol 42, no 7, 2015, p 548-552.
- 9 Sunde M. Organic binder as substitute for bentonite in ilmenite pelletization. PhD Thesis. NTNU- Norwegian University of Science and Technology. Dept. of Materials Science and Engineering. Norway. June 2013. p 1-104.

- 10 Eisele TC, Kawatra SK. A review of binders in iron ore pelletization. Mineral Processing & Extractive Metall. Rev., 24: 2003, p. 1-90.
- 11 Srivastava U, Kawatra SK, Eisele TC. Study of organic and inorganic binders on strength of iron oxide pellets. Metallurgical and Materials Transaction B, Vol 44B, August 2013, p 1000-1009.
- 12 Sivrikaya O, Arol AI. ALTERNATIVE BINDERS TO BENTONITE FOR IRON ORE PELLETIZING: PART I: EFFECTS ON PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES. Proc. of XXV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa & VIII meeting of the Southern Hemisphere on Mineral Technology, Goiânia - GO, 20 - 24 October 2013, p 23-31.
- 13 Sivrikaya O, Arol AI. Use of Boron Compounds as Binders in Iron Ore Pelletization. The Open Mineral Processing Journal, 2010, 3, p 25-35.