

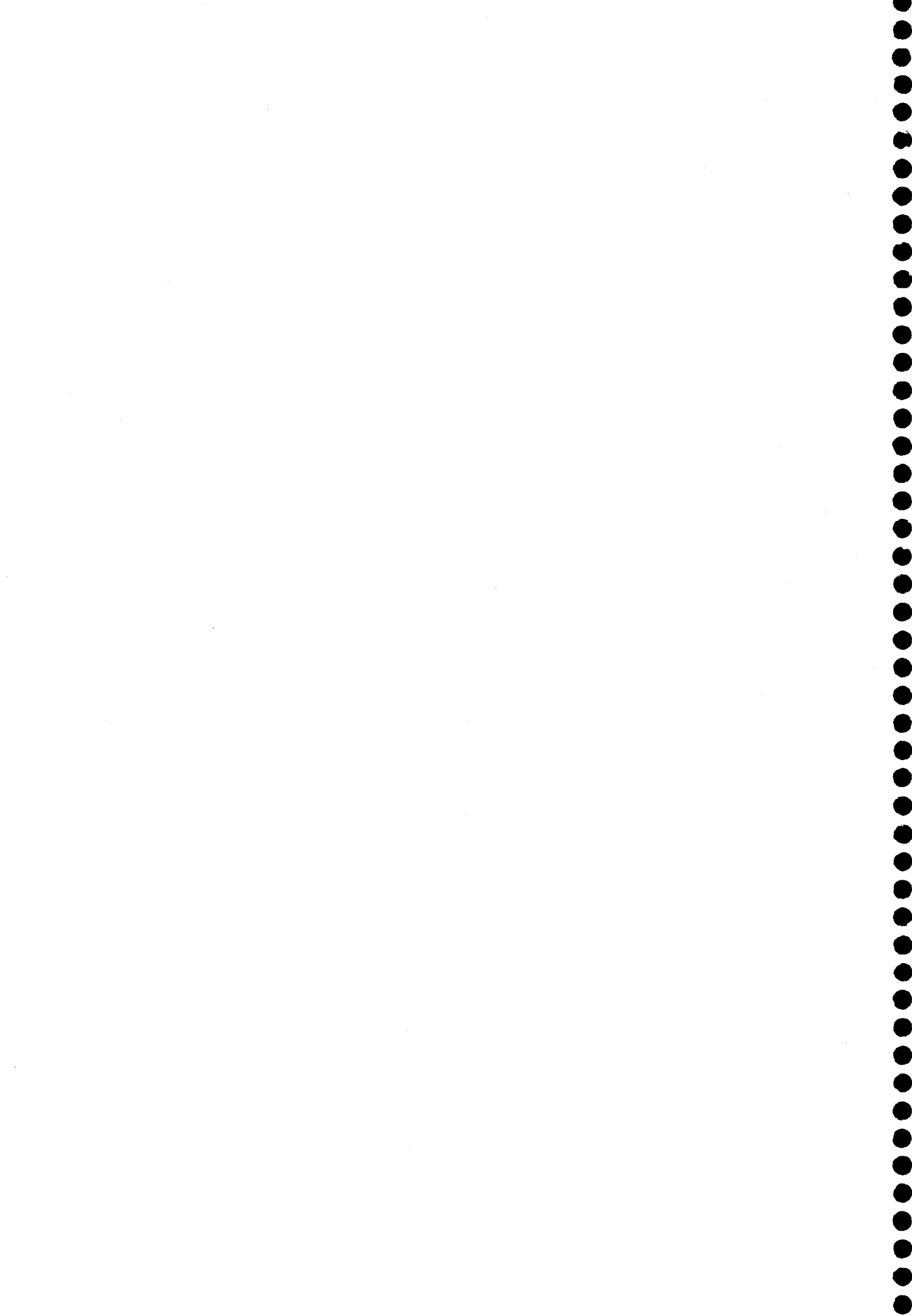
Investigação de algumas alternativas em pelotas para redução direta

Flávio Teixeira da Silva, DSc *
Tsuneharu Ogasawara, DSc **

1. INTRODUÇÃO E REVISÃO DE LITERATURA
2. MATERIAIS E MÉTODOS
3. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS
4. ANÁLISE DOS RESULTADOS
5. CONCLUSÕES
6. BIBLIOGRAFIA

* Engenheiro Metalurgista, Professor
Adjunto da COPPE/UFRJ e da Escola de
Engenharia da UFRJ

** Engenheiro Metalurgista, Professor
Adjunto da COPPE/UFRJ



Resumo

Foi realizada uma investigação experimental de algumas alternativas em pelotas para redução direta. Num 1º estágio, pelotas oriundas de um pellet feed hematítico foram estudadas quanto à importância dos fenômenos envolvidos em sua obtenção; para tanto, pelotas foram obtidas a partir da queima de: Pellet feed natural, pellet feed com adição de carvão vegetal, pellet feed parcialmente reduzido até magnetita e pellet feed submetido a um tratamento prévio de redução parcial e magnetita/

reoxidação e hematita. Num 2º estágio, pelotas foram obtidas a partir de concentrados de diferentes frações das cinzas da planta de ustulação de Carbonífera Catarinense (ICC). Todos os tipos de pelotas produzidas foram submetidas a um ensaio de redutibilidade tipo Midrex. Os resultados são confrontados entre si a fim de analisar a importância da reação de redução parcial/reoxidação durante a obtenção de pelotas com adição de carvão vegetal, bem como avaliar a possibilidade do emprego das cinzas da ICC na produção de pelotas para redução direta.

1. Introdução e revisão de literatura

Uma revisão dos métodos de medida da redutibilidade, permitiu a Oliver(1) observar que as definições de redutibilidade variam consideravelmente. Entretanto, lhe foi possível identificar dois bem distintos grupos de definições. Sob o ponto de vista tecnológico, a redutibilidade é encarada na forma de testes comparativos caso em que a redutibilidade é simplesmente definida como a porcentagem de oxigênio perdido sob dadas condições padronizadas. Sob o ponto de vista científico, a redutibilidade é considerada em termos da cinética das reações, isto é, da velocidade da reação de redução do minério. Enquanto o conceito de redutibilidade do ponto de vista cinético evolui na medida em que evoluem os conhecimentos sobre a cinética da redução de minérios de ferro, a redutibilidade do ponto de vista tecnológico tem a sua definição associada intimamente às características próprias de cada particular processo industrial de produção de ferro, seja de ferro gusa seja de ferro-esponja; na verdade, a redutibilidade de um minério de ferro é determinada em condições simulativas de cada particular processo de produção de ferro. Entretanto, é inegável que, qualquer que seja o ponto

de vista na qual se considere a redutibilidade, o interesse essencial reside em minérios que apresentem pré-estabelecidos graus de metalização (geralmente os mais altos possíveis) no menor tempo possível de redução, de modo a proporcionar a um reator industrial a mais alta velocidade de produção com um mínimo consumo de energia.

O ferro-esponja utilizado na elaboração de aços tem na prática um grau de metalização variando entre 83,93%(2) e 98,30%(3). O requisito de grau de metalização do ferro-esponja para emprego como componente da carga dos fornos de gusa é bem menor do que aquele para a elaboração de aço e na prática varia entre 10% e 62,5%, embora ferro-esponja de maior grau de metalização possa ser usado. O emprego principal de ferro-esponja é na elaboração de aços, de modo que usualmente os produtores de ferro-esponja costumam limitar o grau de metalização dentro da faixa de 83,90 a 98,30%. Assim, a avaliação da redutibilidade de um minério de ferro, ou mesmo a comparação das redutibilidades de minérios, só pode ser feita em condições bem definidas e é necessário estar seguro de que pequenas variações inevitáveis nas condições experimentais na acarretem significativas variações na cinética da redução do minério.

De acordo com EDSTROM (1), TSAY et alii (5), GABALLAH et alii (6,7), SZEKELY &

EL-TAWIL (8) e TURKDOGAN & VINTERS (9), conclui-se que o H_2 é melhor redutor (cineticamente) do que o CO em temperaturas abaixo de $900^\circ C$ e mesmo a $950^\circ C$ ele é mais rápido do que o CO nos estágios iniciais, embora se torne mais lento nos estágios finais. O efeito da temperatura de redução é complexo porquanto acelere todos os processos termicamente ativados. O resultado prático é um notável aumento da velocidade da redução com a elevação da temperatura (até pelo menos $1000^\circ C$), embora pontos de mínimo na velocidade de redução tenham sido observados por GABALLAH et alii (6) e SHEHATA e EZZ (10).

O efeito do tamanho de partícula sobre a velocidade de difusão em poros decorre do fato de que, para um dado estágio de redução, a espessura da camada de difusão cresce com o tamanho da partícula. Portanto, quanto menor o tamanho de partícula, tanto maior a sua superfície específica. Em decorrência, se observa um aumento da velocidade da reação química associada a um menor passo de difusão intraparticular. NABI & LU (11) e UDY & LORIG (12) evidenciam a existência de uma vazão crítica para cada temperatura e composição do gás redutor, bem como para cada granulometria e espessura do leito de minério.

Em princípio, quanto maior o grau de oxidação do minério, tanto maior é a sua redutibilidade, conforme EDSTROM (14), e EITSIANES & JOSEPH (13). Segundo SCHLUTER & RUZZI (14), a calcinação de minério magnetítico em atmosfera oxidante melhora a sua redutibilidade. Por outro lado, em minérios de ferro contendo voláteis, a calcinação prévia permite a eliminação destes compostos. A consequência prática da prévia calcinação é o desenvolvimento de porosidade e aumento da superfície específica (sem diluir o gás redutor) e, por conseguinte, o aumento da velocidade da redução, conforme observado por CUREA (15).

A porosidade inicial da partícula altera o mecanismo de redução, conforme HILLS (16), porque afeta a difusividade efetiva do gás. WRIGHT & TYLER observaram que em briquetes hematíticos sinterizados, os diâmetros dos poros intergranulares do ferro se mantinham aproximadamente iguais aos diâmetros dos poros intergranulares da hematita original. TURKDOGAN & VINTERS (9) nos estudos sobre a redução de minérios densos ou porosos, verificaram que a área da superfície dos poros do ferro formados pela redução é tanto maior quanto maior for a área da superfície dos poros do óxido inicial. A consequência disto é o aumento da velocidade de redução com o aumento da porosidade, conforme testemunhado por BASU & GHOSH (17), SHEHATA & EZZ (10), JOSEPH (18), OGASAWARA et alii (19) e SETH & ROSS (20), na redução de hematitas em temperaturas variando de 450 a $1000^\circ C$. Do mesmo modo que a porosidade inicial, trincas iniciais também elevam a velocidade de redução, conforme concluíram SMITH et alii (21) na redução de

sínteres de minério de ferro pelo CO . Segundo THANNING (22), WALKER et alii (23), EDSTROM (4), GRAHAM et alii (24), THEMELIS & GAUVIN (25), SETH & ROSS (20), NIXON et alii (26), TIEN & TURKDOGAN (27) e SCHNEIDER & KOCH (28), há um intenso desenvolvimento de trincas, fissuras e porosidade durante os estágios iniciais da redução, que são essencialmente atribuídos à transformação hematita/magnetita. Embora a abertura estrutural nos estágios iniciais da redução da hematita não se limite apenas às baixas temperaturas, conforme observado por THEMELIS & GAUVIN²⁵, é, entretanto, na redução a baixas temperaturas, segundo EDSTROM⁴ e GRAHAM et alii²⁴, que a tendência à quebra de estrutura é mais acentuada. Isto é confirmado por TAKAHASHI et alii (29), ABRAMOVICH et alii (30) e GREBE et alii (31). BEAULIEU et alii (32) estudaram o desenvolvimento de microporos durante a redução parcial hematita/magnetita por misturas $CO-CO_2$ em temperaturas de $375^\circ C$ a $800^\circ C$ e verificaram que os diâmetros dos poros estavam compreendidos entre $0,5 \mu m$ e $2 \mu m$. Enquanto isso, o exame de amostras de pelotas parcialmente reduzidas à magnetita por misturas $CO-CO_2$, em temperaturas de 500 a $1100^\circ C$, permitiu a BRADSHAW & MATYAS (33), observarem que as amostras reduzidas a 500 e $600^\circ C$ os grãos de magnetita ($0,01$ a $0,03 \mu m$), ao passo que a partir de 700 até $850^\circ C$ houve uma redução da porosidade, remanescendo a $850^\circ C$ apenas uns poucos poros grandes alongados; a $950^\circ C$ não havia mais nenhuma porosidade nos grãos de magnetita.

Segundo EDSTROM⁴ o ferro metálico proveniente da redução a $1000^\circ C$ pelo CO a partir de magnetita natural, é finamente poroso ao passo que o ferro metálico proveniente da redução de hematita tem poros grandes e alongados. O ferro obtido pela redução de magnetita natural previamente oxidada até Fe_2O_3 apresenta porosidade similar à do ferro obtido a partir de hematita natural. Enquanto isso, TURKDOGAN & VINTERS⁹ concluíram que, para um dado tipo de óxido de ferro, quanto maior a área de superfície dos poros do óxido, tanto maior é a área de superfície de poros de ferro formado pela redução. Com o aumento da temperatura de redução da hematita, a estrutura de poros da wustita e do ferro se torna mais grosseira e a área de superfície dos poros diminui acentuadamente. A temperaturas inferiores a $800^\circ C$, os poros já se tornam suficientemente finos para o que já a $600^\circ C$, a difusividade efetiva H_2-H_2O é de apenas $1/10$ daquela para uma estrutura ideal de poros. Estes resultados estão em conformidade com OLSSON & MCKEWAN³⁵.

No que concerne à influência da ganga do minério sobre a redutibilidade, é reconhecido que os alcalis melhoram a redutibilidade das pelotas ácidas. No entanto, há unanimidade quanto à não melhoria da redutibilidade das pelotas, devido à presença de SiO_2 e Al_2O_3 . SCHNEIDER & KOCH (28), SHEHATA & EZZ (10), GABALLAH et alii (6), SMITH et alii (21) e PIEPENBROCK et alii (36), justificaram a influência deletéria da sílica a temperaturas superiores a $800^\circ C$, devido

à formação de faialita ($2\text{Fe}\cdot\text{SiO}_2$). Quanto à alumina, SMITH et alii (21), PIEPENBROCK et alii (36) e GABALLAH & GLEITZER (37), evidenciaram que ela só seria prejudicial à redutibilidade se presente na pelota na forma de hercinita ($\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$).

2. Materiais e métodos

Foram utilizados no estudo diferentes tipos de pelotas, identificadas como PF e ICC. As pelotas PF foram produzidas a partir de um "pellet feed" fornecido pelo CVRD, ao qual se

adicionou 1% de cal hidratada e 0,5% de bentonita. As pelotas ICC foram produzidas a partir de concentrados (magnetíticos das frações ustulador (I), caldeira (II), ciclone (III) e precipitador eletrostático (IV), relativas ao resíduo de ustulação das piritas em leito fluidizado. As composições químicas das matérias-primas, bem como as respectivas adições e pré-tratamentos do "pellet feed" constam da Tabela I. Entende-se por pré-tratamento (RP e RP/RX)⁽³⁸⁾ o que segue: RP - Redução hematita/magnetita durante o aquecimento ($500-800^\circ\text{C}$) por uma mistura CO/CO_2 apropriada, seguido da oxidação magnetita/hematita ($800-1000^\circ\text{C}$) ao ar.

TABELA I - Composições químicas das matérias primas ferrosas (PF e ICC), as respectivas adições e os pré-tratamentos do "pellet feed".

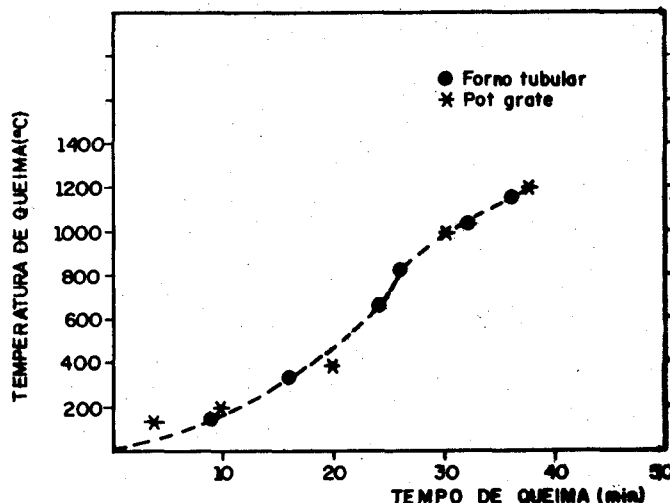
LOTE	FERRO TOTAL (%)	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	ALCALIS (%)		CAL HI-DRATADA (%)	BENTO NITA (%)	CARVÃO VEGETAL (%)	PRÉ-TRATAMENTO DO PELLET FEED	RP	RP/RX
										$\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Fe}_3\text{O}_4$ 500-800 (CO/CO_2)	$\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Fe}_3\text{O}_4$ 500-800 (CO/CO_2) $\text{Fe}_3\text{O}_4+\text{Fe}_2\text{O}_3$ 800-1000 (Ar)
PELLET FEED	PF-I	68,1	2,1	0,5	< 0,05	1,0	0,5	-		-	-
	PF-II	68,1	2,1	0,5	< 0,05	1,0	0,5	1,0		-	-
	PF-III	68,1	2,1	0,5	< 0,05	1,0	0,5	2,0		-	-
	PF-IV	68,1	2,1	0,5	< 0,05	1,0	0,5	-	Sim	-	-
	PF-V	68,1	2,1	0,5	< 0,05	1,0	0,5	-	-	Sim	-
CONCENTRADO ICC	ICC-I	49,4	16,4	N.D.	N.D.	1,0	0,5			$\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Fe}_3\text{O}_4$ 500 $^\circ\text{C}$ ($\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$)	-
	ICC-II	66,8	4,2	N.D.	N.D.	1,0	0,5				-
	ICC-III	65,3	4,6	N.D.	N.D.	1,0	0,5				-
	ICC-IV	64,7	4,3	N.D.	N.D.	1,0	0,5				-

N.D. - não determinado

Após o pelletamento, procedeu-se à queima em forno tubular a resistência elétrica, às temperaturas de 1000, 1100, 1200 e 1310°C , durante 5 minutos, seguido do resfriamento no interior do forno. A figura 1 ilustra os ciclos térmicos de aquecimento no forno tubular em comparação a um ciclo térmico em "pot-grate". Como pode-se verificar, a concordância entre os dois ciclos é excelente. Além das pelotas queimadas produziu-se briquetes endurecidos a frio (BR/PF e BR/ICC) utilizando-se como aglomerante uma mistura de 1% de cal hidratada e 2% de silicato solúvel em água. O teor de água na mistura situou-se em torno de 10% em peso e a pressão de briquetagem na prensa manual foi mantida constante e igual a $1700 \text{ Kg}/\text{cm}^2$.

Com a finalidade de caracterizar as faixas de temperatura associadas à reação de oxidação da magnetita que ocorre durante a queima das pelotas ICC, bem como das pelotas PF-IV ("pellet feed" tratado por RP), bem como a reação de oxidação dos finos de carvão vegetal nas pelotas PF-II e PF-III ("pellet feed" com adição de 1 e 2% de finos de carvão vegetal, respectivamente), realizou-se análises termogravimétricas e térmica diferenciais das diferentes

FIGURA 1 - Comparação entre o ciclo térmico de queima das pelotas em forno tubular a resistência e o ciclo térmico de queima em "pot-grate".



misturas, na forma de micropelotas de diâmetro aproximadamente igual a 2,0mm.

Os testes de redutibilidade dos aglomerados foram realizados numa

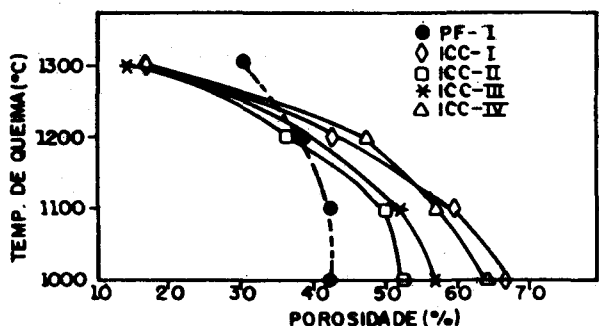
termobalança, onde pelotas/briquetes individuais, suspensos numa cesta perfurada de platina, eram reduzidos isotermicamente a 760°C, com 100% de hidrogênio. A opção pela utilização de hidrogênio puro como agente redutor em substituição a misturas de H₂/CO de elevado teor de hidrogênio, foi devido a evitar uma possível deposição de carbono sobre a pelota, a qual tenderia a mascarar a gravimetria do processo de redução. O aquecimento e resfriamento das amostras foram realizadas em atmosfera de nitrogênio comercial.

3. Apresentação dos resultados

3.1. Quanto à influência da temperatura de queima sobre a porosidade das pelotas PF e ICC

Observando a Figura 2 pode-se verificar que as pelotas produzidas a partir do pelleted feed (PF) apresentaram um decréscimo não acentuado da porosidade com o aumento da temperatura de queima. No entanto, as pelotas magnéticas produzidas a partir do concentrado da ICC, apesar de serem mais porosas nas baixas temperaturas de queima (1000 e 1100°C), apresentaram uma acentuada diminuição de porosidade a partir de 1200°C sendo que os valores de porosidade destas pelotas queimadas a 1310°C se aproximaram de 16%. As comparações entre as porosidades das pelotas PF-I com as ICC-I, ICC-II, ICC-III e ICC-IV, sugerem, numa primeira instância, que a temperatura de queima deve alterar substancialmente a porosidade intrínseca do minério magnético, principalmente a temperaturas superiores a 1200°C. Deste modo, esse limite máximo de temperatura deverá ser investigado, sob pena de comprometer significativamente a sua reutilizabilidade.

FIGURA 2 - Variação da porosidade com a temperatura de queima das pelotas ICC. Para fins de comparação, estão apresentados os resultados das pelotas PF-I.



As pelotas hematíticas com adição de carvão vegetal e aquelas cujo "pellet feed" foi pré-tratado por RP e RP/RX apresentaram uma porosidade mais elevada que as pelotas sem tratamento,

o que pode ser facilmente justificado pela formação de poros e trincas no interior da pelota.

TABELA II - Densidade aparente e porosidade das pelotas PF e ICC queimadas a diferentes temperaturas bem como dos briquetes BR/PF e BR/ICC endurecidos a frio.

LOTE	TEMP. QUEIMA (°C)	DENSIDADES APARENTES (g/cm ³)	POROSIDADE (%)
PF-I	1000	2,95	42,15
	1100	2,96	42,00
	1200	3,16	38,00
	1310	3,51	31,20
PF-II	1310	3,52	31,00
PF-III	1310	3,23	36,70
PF-IV	1310	3,33	34,70
PF-V	1310	3,25	36,30
ICC-I	1000	1,84	52,80
	1100	1,96	49,70
	1200	2,50	35,90
	1310	2,45	16,20
ICC-II	1000	2,14	57,00
	1100	2,41	51,60
	1200	3,04	39,00
	1310	4,22	15,30
ICC-III	1000	1,84	63,10
	1100	2,17	56,60
	1200	2,62	47,50
	1310	4,20	15,80
ICC-IV	1000	1,64	67,10
	1100	2,00	59,90
	1200	2,77	44,50
	1310	3,45	15,50
BRIO. ENUREC. A. FRIO	BR/PF-I	-	34,90
	BR/ICC-I	-	44,70
	BR/ICC-III	-	48,80
	BR/ICC-III	-	51,60
	BR/ICC-IV	-	58,60

3.2. Quanto às reações desenvolvidas durante a queima das pelotas PF e ICC

A Tabela III ilustra as faixas de temperatura associadas a oxidação da magnetita nas diferentes frações do concentrado da ICC, bem como das reações de oxidação/redução/reoxidação que acompanham a combustão dos finos de carvão vegetal em presença de minério hematítico. Como pode-se verificar, todas as reações se desenvolveram a baixas temperaturas, principalmente as reações de oxidação da magnetita da ICC, que se completaram em temperaturas inferiores a 400°C. No caso das pelotas com adição de carvão vegetal, as reações de oxidação da magnetita se completaram a 640°C. Em ambos os casos, dependendo da temperatura de queima, a porosidade granular deverá ser preservada. No entanto, caso a temperatura de queima exceda certos limites, os fenômenos de coalescência de poros e sinterização granular serão intensificados, promovendo a densificação do aglomerado.

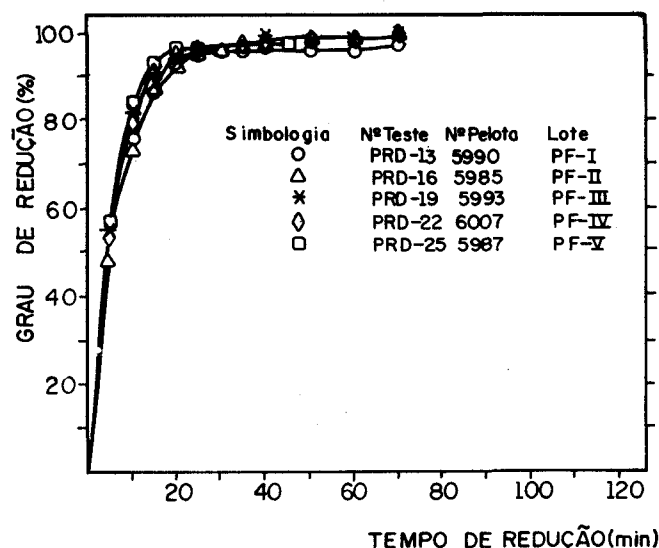
TABELA III - Resultados das análises termogravimétricas e térmica diferenciais das micropelotas PF e ICC.

LOTE	CONCENTRADO MAGNÉTICO DAS CINZAS DA ICC		PELLET FEED C/ADIÇÃO DE FINOS DE CARVÃO VEGETAL		
	TEMP. OXID. DA MAGNET. (°C)	TEMP. OXID. CARBONO NA MAGNET. (°C)	TEMP. OX. CARVÃO VEGETAL (°C)	TEMP. DE REDUÇÃO Fe ₂ O ₃ +Fe ₃ O ₄ (°C)	TEMP. DE REOXID. Fe ₃ O ₄ +Fe ₂ O ₃ (°C)
ICC-I	290-400	490-590	-	-	-
ICC-II	280-380	500-600	-	-	-
ICC-III	260-385	480-600	-	-	-
ICC-IV	290-390	480-580	-	-	-
PF-II	-	-	380-540	400-540	400-640
PF-III	-	-	380-540	400-550	400-640

3.3. Influência das adições de carvão vegetal e dos pré-tratamentos do "pellet feed" (RP e RP/RX), sobre a redutibilidade das pelotas queimadas a 1310°C

O reflexo das adições de carvão vegetal e dos pré-tratamentos do "pellet feed" sobre a redutibilidade das pelotas queimadas a 1310°C, podem ser vistos na Figura 3. Como pode-se verificar, as redutibilidades não se alteram significativamente, apesar de haver indícios de que as pelotas PF-III ("pellet feed" com adição de 2% de carvão vegetal) e PF-V ("pelled feed" tratado por RP/RX), sejam as melhores. As pelotas PF-IV ("pelled feed" tratado por RP) apresentam as menores redutibilidades.

FIGURA 3 - Comparação entre as redutibilidades das pelotas PF queimadas a 1310°C.



3.4. Comparação entre a redutibilidade das pelotas PF-I e das pelotas ICC queimadas a 1000, 1100, 1200 e 1310°C

As Figuras 4, 5, 6 e 7 ilustram as redutibilidades das pelotas ICC, em

comparação com as pelotas PF-I queimadas às mesmas temperaturas. Foi verificado que as pelotas ICC apresentam redutibilidades mais elevadas que as das pelotas PF-I, quando previamente queimadas a 1000, 1100 e 1200°C. No entanto, com o aumento da temperatura de queima (1310°C), observou-se uma importante inversão de comportamento, isto é, as pelotas PF-I apresentaram uma maior redutibilidade. Estes resultados comprovam a existência de uma temperatura crítica de queima para as pelotas ICC.

FIGURA 4 - Comparação entre as redutibilidades das pelotas ICC e PF-I previamente queimadas a 1000°C.

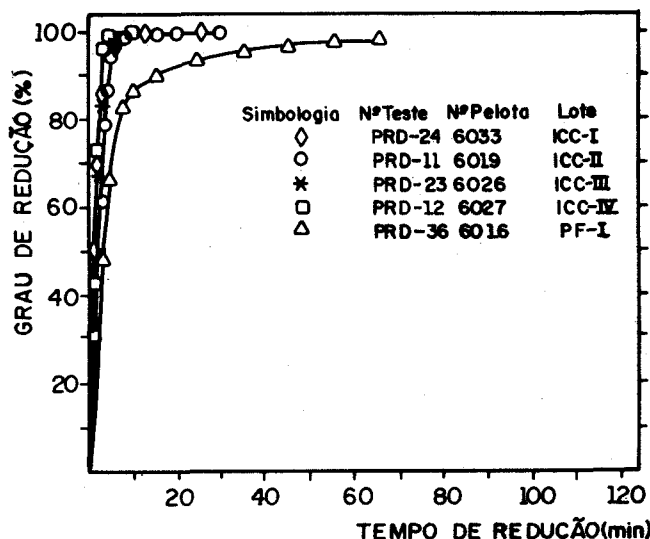
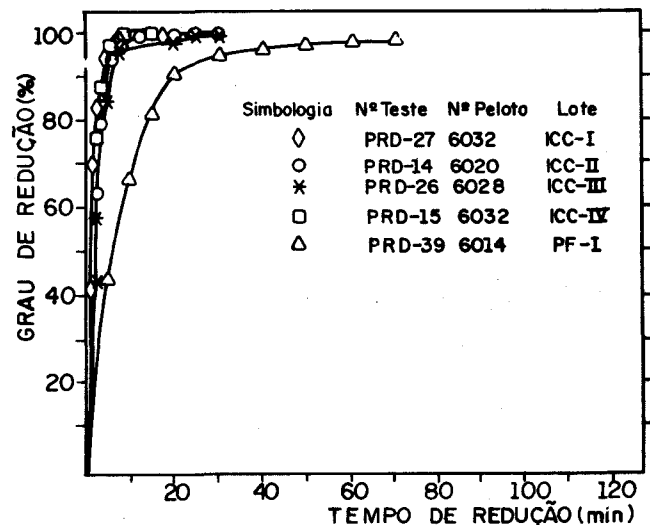


FIGURA 5 - Comparação entre as redutibilidades das pelotas ICC e PF-I, previamente queimadas a 1100°C.



Comparando-se a redutibilidade das pelotas ICC em função das diferentes frações do concentrado, verifica-se que às temperaturas de queima de 1000 e 1100°C praticamente não se observa diferenças significativas na redutibilidade das pelotas. No entanto,

FIGURA 6 - Comparação entre as redutibilidades das pelotas ICC e PF-I, previamente queimadas a 1200°C.

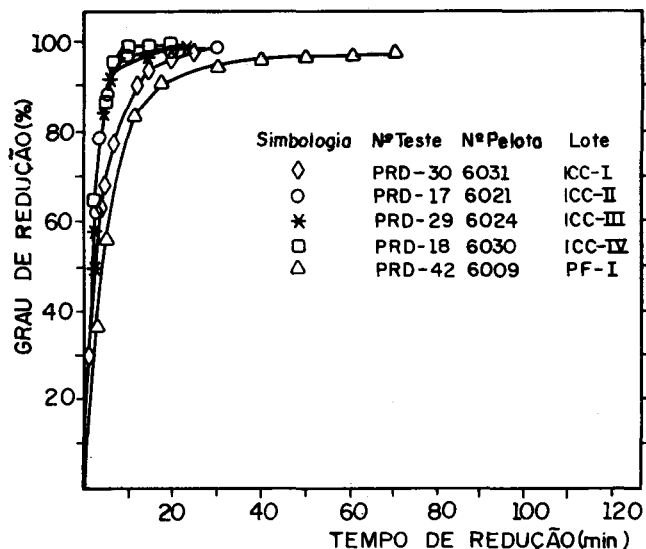
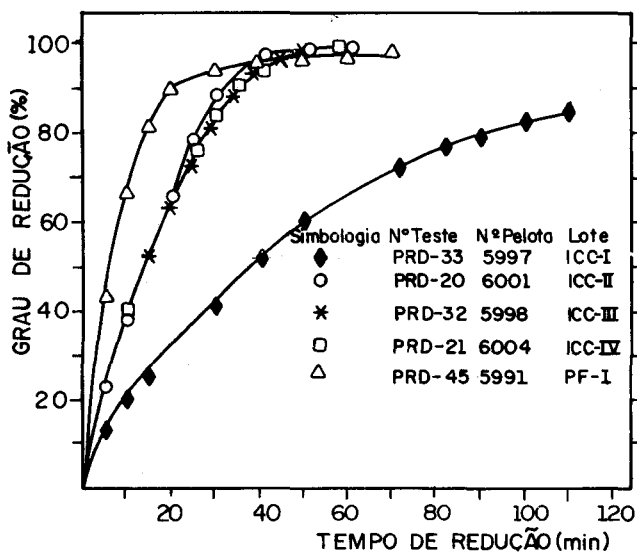


FIGURA 7 - Comparação entre as redutibilidades das pelotas ICC e PF-I, previamente queimadas a 1310°C.



a 1200°C, já se evidencia uma acentuada diminuição da redutibilidade do lote ICC-I em comparação às demais frações. A 1310°C o decréscimo da redutibilidade se acentua ainda mais. Cumpre salientar que esta fração (denominada ustulador) foi a que apresentou a maior dificuldade na etapa de concentração magnética, devido à formação de sílica gel. Deste modo, a baixa redutibilidade destas pelotas estaria possivelmente relacionada à formação de faialita, em associação à sinterização da hematita.

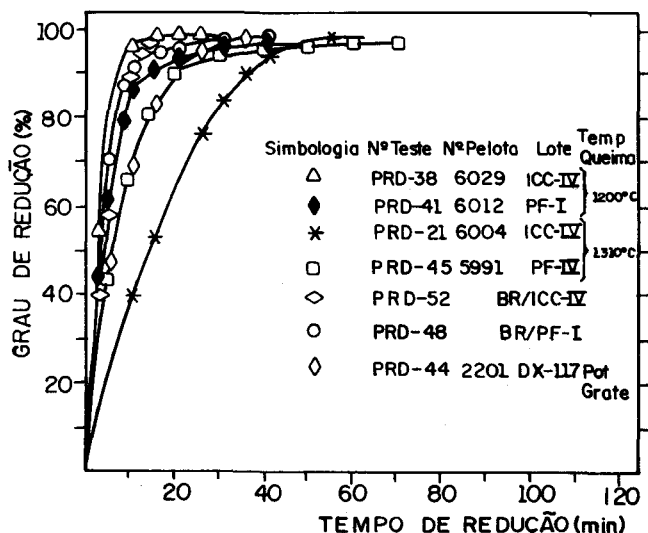
Quanto à influência do tratamento de queima sobre a redutibilidade intrínseca do minério, comprovou-se, através da comparação entre a redutibilidade das pelotas PF-I e ICC-IV e, dos briquetes endurecidos a frio (BR/PF-I e BR/ICC-IV), que realmente, a partir de 1200°C estão

ocorrendo transformações morfológicas significativas. Através da Figura 8 pode-se observar que até 1200°C, as pelotas ICC-IV apresentam uma redutibilidade ligeiramente superior aos briquetes, o que não foi observado com as pelotas ICC-IV. Em contraposição a 1310°C, a redutibilidade das pelotas ICC-IV e PF-I apresentaram-se sensivelmente menores que as dos respectivos briquetes, sendo que o decréscimo na redutibilidade das pelotas ICC-IV foi bastante acentuado. A fim de verificar a qualidade dos briquetes magnéticos endurecidos a frio em termos de redutibilidade, procedeu-se à comparação de seus resultados com aqueles de pelotas comerciais de elevada redutibilidade. Observando-se a Tabela IV, pode-se verificar que o tempo necessário para atingir 95% de redução foi mais elevado para as pelotas comerciais seguido pelos briquetes BR/ICC-I, BR/ICC-II, BR/PF-I, BR/ICC-III e BR/ICC-IV, em ordem crescente de redutibilidade.

TABELA IV - Resultados comparativos das redutibilidades de briquetes endurecidos a frio e pelotas comerciais queimadas em "pot-grate".

LOTE DAS PELotas E BRIQUETES	TEMPO PARA ATINGIR X% DE REDUÇÃO (min)		
	80	90	95
Pelota Comercial	13,0	18,5	23,5
Pelota Comercial	13,0	18,5	23,5
BR/PF-I	6,0	9,5	15,0
BR/ICC-I	9,0	13,0	21,5
BR/ICC-II	10,5	13,5	16,5
BR/ICC-III	10,0	11,5	14,0
BR/ICC-IV	8,0	10,0	12,0

FIGURA 8 - Comparação entre as redutibilidades das pelotas ICC-IV e PF-I queimadas a 1200 e 1310°C, e dos briquetes BR/ICC-IV e BR/PF-I. Também está representada a redutibilidade de uma pelota comercial queimada em "pot-grate".



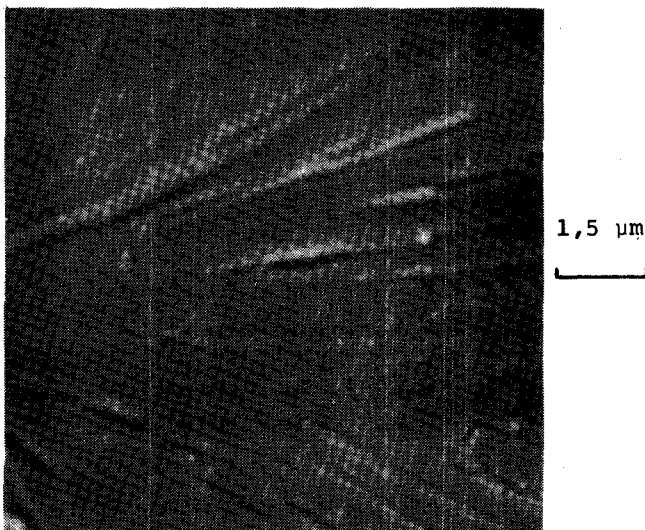
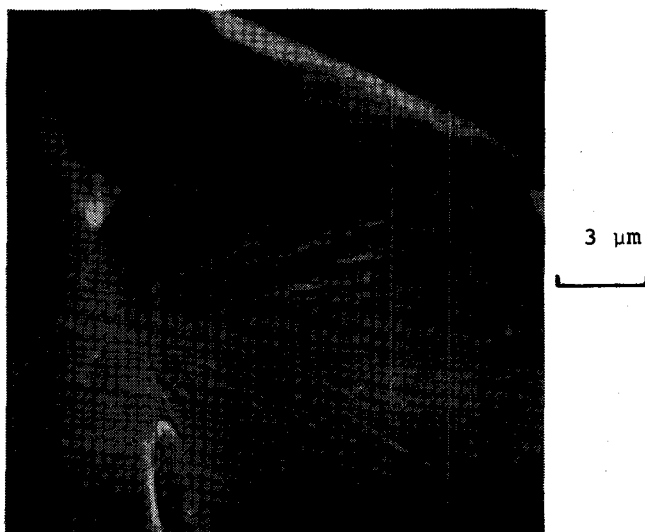
Uma análise macroscópica das pelotas e briquetes foi realizada para caracterizar o grau de trincamento macroscópico dos aglomerados, utilizando-se um padrão comparativo de trincas¹⁹. Os resultados desta análise constam da Tabela V. Como pode-se verificar, as pelotas hematíticas praticamente não sofreram trincamento durante a redução. No entanto, as pelotas magnetíticas da ICC apresentaram um intenso trincamento nas pelotas queimadas a 1200 e 1310°C, à exceção do lote ICC-I (fração ustulador). Quanto aos briquetes, verificou-se que os briquetes hematíticos trincaram acentuadamente, enquanto que os briquetes magnetíticos da ICC não sofreram trincamento algum.

TABELA V - Resultados dos graus de trincamento macroscópico das pelotas PF e ICC queimadas a 1200 e 1310°C, bem como dos briquetes PF e ICC endurecidos a frio, segundo padrão. (N - não trincada; C - Trincas grossas).

LOTE	NÚMERO PELOTA	TEMP. DE QUEIMA (°C)	TIPOS DE TRINCA (SEG. PADRÃO)
PF-I	5990	1310	N
PF-II	5985	1310	N
PF-III	5993	1310	N
PF-IV	6007	1310	N
PF-V	5987	1310	N
ICC-I	6031	1200	N
ICC-I	5997	1310	N
ICC-II	6021	1200	C (fraturada)
ICC-II	6001	1310	C
ICC-III	6024	1200	C
ICC-III	5998	1310	C
ICC-IV	6030	1200	C
ICC-IV	6004	1310	C
BR/PF-I	-	-	C
BR/ICC-I	-	-	N
BR/ICC-II	-	-	N
BR/ICC-III	-	-	N
BR/ICC-IV	-	-	N

redução parcial hematita/magnetita por misturas CO/CO₂, em temperaturas variando entre 375 e 800°C, estão compreendidos entre 0,5 e 2,0 µm. BRADSHAW & MATYAS^{33, 34} observaram, em amostras parcialmente reduzidas por CO-CO₂ e 500 e 600°C, a existência de uma porosidade fina nos grãos de magnetita (0,01 a 0,03 µm); com o aumento da temperatura de redução houve uma redução da porosidade, permanecendo a 850°C apenas uns poucos poros grandes e alongados. Através da microscopia eletrônica de varredura evidenciou-se a presença de microporos e microtrincas no interior dos grãos de hematita, após o tratamento de queima (Figura 9). Estes resultados demonstram que o tratamento de queima a 1300°C, não elimina totalmente a porosidade oriunda da redução. É de se esperar, portanto, que a redutibilidade destas pelotas seja mais elevada do que a das pelotas sem carvão, devido ao aumento da superfície específica do minério hematítico.

FIGURA 9 - Microscopia eletrônica de Varredura de pelotas com adição de finos de carvão vegetal. Observar a microporosidade nos grãos de hematita.



4. Análise dos resultados

A busca de alternativas de obtenção de pelotas de elevada redutibilidade visando a obtenção de elevadas taxas de produção, com um menor consumo de energia e redutor é atualmente um imperativo.

Com base neste raciocínio, pelotas com adição de finos de carvão vegetal são atualmente uma solução atraente, para a obtenção de pelotas de elevada redutibilidade. Como evidenciado na Figura 3, as pelotas com adição de 2% de carvão vegetal apresentaram a maior redutibilidade, porém a diferença foi pouco significativa. Este resultado mostra que a presença de um combustível sólido no interior da pelota durante a etapa de queima, promove determinadas alterações estruturais. De acordo com SILVA et alii³⁹, os grãos de hematita foram reduzidos parcialmente a magnetita e posteriormente reoxidados a hematita, deixando como rastro das transformações a existência de poros e trincas. Segundo BEAULIEU et alii³² o diâmetro dos microporos durante a

Com a finalidade de simular as reações desenvolvidas durante a queima de pelota com carvão, realizou-se um pré-tratamento do "pellet feed", denominado RP/RX, antes da queima das pelotas. Neste caso, o tratamento de redução parcial hematita/magnetita durante o aquecimento (500-800°C) é seguido da oxidação magnetita/hematita pelo ar durante a continuação do aquecimento (800-1000°C). Após a redução, estas pelotas apresentaram uma elevada redutibilidade, comparável à das pelotas com adição de 2% de carvão vegetal. Comparando-se a redutibilidade das pelotas tratadas por RP/RX com aquelas apenas tratadas por RP (PF-IV), verificou-se que a etapa de oxidação da magnetita influencia a redutibilidade do "pellet feed". Segundo OGASAWARA³⁸, o tratamento de RP/RX em "pellet feed" a baixas temperaturas de redução (<800°C), promoveu uma melhoria pouco acentuada da redutibilidade do minério. Este resultado foi confirmado na presente investigação.

No que concerne à redutibilidade das pelotas magnetíticas das diferentes frações das cinzas de ustulação das piritas da ICC, verificou-se que à exceção das pelotas ICC-I (fração ustulador) as demais pelotas apresentaram numa determinada faixa de temperatura de queima (1000-1200°C), uma redutibilidade superior à das pelotas hematíticas queimadas nas mesmas temperaturas. Deste modo é importante salientar que as porosidades intragranulares devem ter sido preservadas até um certo grau, função da temperatura de queima adotada. Comparando-se a redutibilidade das pelotas ICC-IV (fração precipitador eletrostático) e PF-I, verificou-se a influência da temperatura de queima sobre a microporosidade de redução. Pelos resultados obtidos, observou-se que a densificação da pelota se acentuou a partir de 1200°C, sendo que a 1310°C, a densificação foi notável. Este resultado contraria frontalmente as observações anteriores de COLOMBO et alii⁴⁰, o qual considerou como a temperatura de queima ideal das pelotas oriunda dos concentrados magnetíticos de Montecatini, 1320°C.

No que concerne à redutibilidade dos briquetes endurecidos a frio BR/ICC, verificou-se que o minério magnetítico de partida apresentava uma elevada redutibilidade intrínseca em comparação ao "pellet feed". Dentre os briquetes magnetíticos das diferentes frações, os BR/ICC-IV (fração precipitador eletrostático), foram aqueles que maximizaram a redutibilidade. Comparando-se a redutibilidade de pelotas comerciais com a dos briquetes BR/ICC-IV, verificou-se que a redutibilidade dos briquetes é sensivelmente maior que a das pelotas comerciais, bem como dos briquetes BR/PF-I.

Conseqüentemente, a viabilidade da utilização dos resíduos de ustulação das piritas da ICC na produção de pelotas ou briquetes para redução direta estará

inicialmente relacionada ao processo de concentração desses resíduos, a fim de aproximar a sua composição química a um "pellet feed" industrial. No que concerne às propriedades metalúrgicas das pelotas, a redutibilidade evidenciou a excelência dessa matéria-prima. No entanto, nada se pode afirmar quanto ao comportamento desses aglomerados nos demais testes metalúrgicos de controle de qualidade.

5. Conclusões

Dentre as pelotas oriundas de "pellet feed" queimadas a 1310°C, aquelas com adição de 2% de carvão vegetal apresentaram a maior redutibilidade. O tratamento de redução parcial/reoxidação (RP/RX) do "pellet feed" simulou o processo de queima de pelotas hematíticas com adição de carvão.

A redutibilidade das pelotas ICC é marcadamente influenciada pela temperatura de queima, para temperaturas superiores a 1200°C. A temperaturas inferiores (1000-1200°C), a porosidade intrínseca do minério é o fator dominante na redutibilidade.

O grau de trincamento macroscópico das pelotas ICC é significativamente mais acentuado que das pelotas hematíticas queimadas à mesma temperatura. Em contraposição, os briquetes hematíticos apresentaram um trincamento mais acentuado que os briquetes ICC.

Os briquetes de concentrados da ICC, aglomerados com cal e silicato de sódio, apresentaram uma redutibilidade inferior às pelotas ICC queimadas a 1200°C. É possível que este comportamento tenha sido causado pela decomposição do silicato de sódio solúvel no interior do briquete, que ocorre na faixa de 100-410°C.

Estudos adicionais relativos à concentração dos resíduos da ICC e a caracterização das alterações morfológicas desses resíduos estão em andamento. A otimização das condições de briquetagem em função dos resultados dos testes metalúrgicos será buscada.

6. Bibliografia

- (1) OLIVER, R. A. JISI, p.1131, nov. 1967.
- (2) BRAGA, C. H.M. et alii. Processo HyL, fabricação de aço a partir de ferro-esponja na HyLSA; utilização pela USIBA. Metalurgia ABM, 22(109): 951-9, dez., 1966.
- (3) SIBAKIN, J. G. et alii. O Processo SL/RN e a aciaria elétrica. Metalurgia ABM, 24(127):479-87, jun., 1968.

- (4) EDSTROM, J. O. JISI, p.289, nov. 1953.
- (5) TSAY, Q. T.; RAY, W.H.; SZEKELY, J. AICHE Journal, 22:1064, 1976.
- (6) GABALLAH, I. et alii. Mem. Soc. Rev. Met., 69: 523, 1972.
- (7) _____. Influence de la teneur en hydrogène du gaz réducteur sur la réduction en contre-courant d'un aggloméré lorrain. Revue de Metallurgie, 70 (9):567-75, set., 1973.
- (8) SZEKELY, J. & EL-TAWIL, Y. The reduction of hematite pellets with carbon monoxide-hydrogen mixtures. Metallurgical Trans. B., 7B(3):490-2, Sept., 1976.
- (9) TURKDOGAN, E. T. & VINTERS, J. V. Metallurgical Trans., 3:1561, 1972.
- (10) SHEHATA, K. A. & EZZ, S. Y. Trans. Inst. Mining and Metallurgy, Sect C, :C38, Mar. 1973.
- (11) NABI, G. & LU, W. K. Trans. Am. Inst. Mining Engineers, 242:2471, 1968.
- (12) VOLY, M.C. & LORIG, C. H. Metals Technology, 3:688, Feb., 1936.
- (13) BITSIANES, G. & JOSEPH, T. L. Journal of Metals, 7:639, 1955.
- (14) SCHLUTER, R. B. & RUZZI, P.L. U.S. Department of Interior - Bureau of Mines - Report of Investigation 7612/1972.
- (15) CURREA, L. B. Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ, dez. 1979. (Tese de mestrado)
- (16) HILLS, A. W. D. Curso ministrado na COPPE/URFJ, ago./set. 1978. p. 158.
- (17) BASU, S. N. & GHOSH, A. JISI, ago. 1970. p.765.
- (18) JOSEPH, T. L. Trans. AIME, 120:72, 1936.
- (19) OGASAWARA, T.; SILVA, F. T.; PARKER, R. H. Métodos de estudo do comportamento de pelotas de minério de ferro durante a redução com um agente redutor gasoso. Metalurgia ABM, 29(182):31-43, jan. 1973.
- (20) SETH, B. B. L. & ROSS, H. U. Trans. AIME, 223:180, Jan. 1965.
- (21) SMITH, T. J. J.; MADDOKS, W. R.; NIXON, E. W. Mineral processing and extractive metallurgy. Londres, Jone M.J., 1970. p. 313.
- (22) THANNING, G. Jernkonterets Ann., 47: 155, 1971.
- (23) WALKER, R. D.; FORD, N. S.; CARPENTER, D. I. Trans. ISIJ, 11:473, 1971.
- (24) GRAHAM, M. J.; CHANNING, D. A.; SWALLOW, J. A.; JONES, R. D. J. Materials Science, 10:1175, Jul. 1975.
- (25) THEMELIS, N. J. & GAUVIN, W. H. Trans. AIME, 227:290, Apr. 1963.
- (26) NIXON, I. G.; SIMPSON, C. F.; SMITH, J. D. Development and preservation of porosity during reduction of iron ore by hydrogen-carbon dioxide-butane mixtures. Ironmaking & Steelmaking, 3(2):106-7, 1976.
- (27) TIEN, R. H. & TURKDOGAN, E. T. Metallurgical Trans., 3:2039, 1972.
- (28) SCHNEIDER, A. & KOCH, K. Archiv für das Eisenhüttenwesen, 50:283, 1979.
- (29) TAKAHASHI, Y. et alii. The operation of the blast furnace. - Theory and practice. s.l., s. ed., 1980. v.2.
- (30) ABRAMOVICH, M.N.; GORSHEIN, I.I.; ROVENSKII, I. I. Metall. Gorn Prom'st., 3, 1980.
- (31) GREBE, K.; KEDDEINIS, H.; STRICKER, K. P. Stahl und Eisen, 100:973, ago. 1980.
- (32) BEAULIEU, C. E., et alii. Revue de Métallurgie, 67:471, 1970.
- (33) BRADSHAW, A. V. & MATYAS, A. G. Structural changes and kinetics in the gaseous reduction of hematite. Met. Trans. B, 7B(1):81-7, Mar., 1976.
- (34) MATYAS, A. G. & BRADSHAW, A. V. Interparticle diffusion during the initial stages of reduction of hematite pellets. Ironmaking & Steelmaking, 1(3):180-7, 1974.
- (35) OLSSON, R. G. & MCKEWAN, W. M. Metallurgical Trans., 1:1507, 1970.
- (36) PIEPENBROCK, R., et alii. Archiv für Eisenhüttenwesen, 47: 141, mar. 1976.
- (37) GABBALAH, I.; GLEITZER, C.; EMERAUX, J.P. Révue de Métallurgie, 73: 425, jun. 1976.
- (38) OGASAWARA, T. Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ, 1983. 211 p. (Tese de doutoramento).
- (39) SILVA, F. T. Relatório interno COPPE/URFJ. Rio de Janeiro, 1982. 40p.
- (40) COLOMBO, U. P. et alii. Journal of Metals: 1317, Dec. 1965.