

Marc A. Meyers⁽¹⁾, Pedro P. Meyers⁽²⁾, e T. Tantevee⁽³⁾

RESUMO

Pelotas de duas fontes (Samarco Mineração e Bethlehem Steel) foram reduzidas em atmosfera de hidrogenio a temperaturas de 873, 973, 1073, 1173, 1273 e 1373 K e tempos variando de 30 a 300 minutos. Vinte pelotas foram inseridas em um recipiente rotativo montado em um forno tubular e sujeitas a um fluxo de hidrogênio de 400 cm³/min. A cinética de redução foi determinada, permitindo o cálculo da energia de ativação das pelotas: 19,66 e 18,40 kJ/mol para pelotas Samarco e Bethlehem Steel, respectivamente, admitindo controle da reação por contorno de fase.

A resistência à compressão à temperatura ambiente após os tratamentos de redução foi determinada utilizando o sistema de cilindro e pistão. A maior resistência à compressão, para uma certa taxa de redução, foi encontrada após redução a 1073 K para as pelotas de ambas origens. Estudos morfológicos das pelotas reduzidas foram efetuados utilizando microscópio ótico e microscópio eletrônico de varredura. Observou-se fraturamento profuso das pelotas após redução.

(1) Sócio da A.B.M., engenheiro, M.Sc., Ph.D., Professor Adjunto, New Mexico Institute of Mining and Technology, Socorro, New Mexico, E.U.A.

(2) Sócio da A.B.M., engenheiro, M.Sc., Gerente de Vendas, Ferteco Mineração S.A.

(3) Engenheira, M.Sc., Estudante de Pós - Graduação, New Mexico Institute of Mining and Technology, Socorro, New Mexico, E.U.A.

A redução direta de minério é um fenômeno exaustivamente investigado (1) que tem encontrado aplicações tecnológicas de grande importância (2). Três fases, além do ferro, podem participar das reações: hematita, magnetita e wustita. A literatura lidando com os diversos aspectos de redução direta é muito vasta. Apesar disto há ainda um número considerável de fenômenos e efeitos mal compreendidos. Um destes é o efeito da composição da pelota e gás redutor sobre as alterações dimensionais da pelota durante a redução (3). A investigação cujos resultados estão aqui descritos teve por objetivo (a) a determinação do efeito de redução por hidrogênio sobre a resistência à compressão das pelotas e (b) a obtenção de um melhor entendimento dos mecanismos responsáveis pelo decréscimo de resistência à compressão com redução. Para tanto, contruiu-se uma pequena instalação para redução e executaram-se tratamentos de redução a temperaturas entre 873 e 1373 K.

2. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Foram usadas pelotas hematíticas provenientes da Samarco Mineração e pelotas originalmente magnetíticas provenientes da Bethlehem Steel Corporation, E.U.A. Encontraram-se teores de ferro, silício e cálcio de 66,60, 2,44 e 1,45%, respectivamente, para as pelotas Samarco e 67, 89, 2, 38 e 0,26%, respectivamente, para as pelotas Bethlehem. As pelotas Bethlehem apresentaram superfície regular e esfericidade suficiente para as experiências de redução. As pelotas Samarco, por outro lado, foram inseridas em um moinho de bolas por 36 horas com o objetivo de melhorar a esfericidade e de diminuir as irregularidades superficiais. As pelotas foram

posteriormente separadas por peneiras vibratórias, os diâmetros variando entre 9,52 e 12,7 mm. Hidrogênio (99,99% de pureza) foi usado como agente redutor.

Usou-se neste trabalho um forno tubular com tubo de alumina. A Figura 1 apresenta o diagrama esquemático do aparelho de redução. Inseriu-se no tubo uma gaiola rotativa de aço inoxidável AISI 304. O vedamento foi obtido através de "o-rings" em rasgos especialmente usinados. Um lote de 20 pelotas foi reduzido em cada operação, após ser inserido na gaiola rotativa. O sistema foi inicialmente purgado com nitrogênio para remover todo oxigênio presente. O fluxo de nitrogênio foi controlado por intermédio de um medidor de fluxo (C); o nitrogênio passou então em um tubo de aço inoxidável (F) por um forno (E) a 873 K, para remover o oxigênio presente. Após a remoção do oxigênio, o nitrogênio foi desumidificado por garrafas (G) contendo sulfato de cálcio. Após isto, o nitrogênio foi introduzido no forno (L) contendo as pelotas. Quando as pelotas (na atmosfera de nitrogênio) atingiram a temperatura desejada, fechou-se a válvula de nitrogênio e foi iniciado o fluxo de hidrogênio pelo mesmo circuito. Um intervalo de 3 minutos foi o suficiente para deslocar todo o nitrogênio. O fluxo de hidrogênio foi mantido constante durante todas as experiências: $400 \text{ cm}^3/\text{min}$. Após passado o tempo de redução desejado, foi fechada a válvula de hidrogenio e aberta a válvula de nitrogênio. As pelotas foram sempre resfriadas em atmosfera de nitrogênio. A água formada na reação de redução foi coletada em um Erlenmeyer (250 cm^3 de capacidade) contendo 100 cm^3 de $\text{H}_2\text{SO}_4(1\text{N})$. O frasco coletor foi colocado bem próximo ao forno para minimizar a condensação de vapor d'água sobre as paredes internas do tubo. As pelotas e o frasco foram pesados antes da redução, e após,

o frasco foi pesado a 30 minutos de intervalo. A redução percentual foi determinada após a conclusão da reação pela perda de peso das pelotas; a correlação com o aumento de peso do frasco coletor foi satisfatória. A redução percentual foi calculada admitindo-se que todo o ferro das pelotas estava sob a forma de Fe_2O_3 e que o oxigênio foi totalmente removido. A densidade aparente das pelotas após a redução (e o conseqüente inchamento ou encolhimento) foram medidos inserindo-se as pelotas em água e medindo-se a alteração do volume de água. Compararam-se determinações feitas recobrando-se as pelotas com uma camada de esmalte impermeável e sem esta proteção, não se encontrando diferença.

Usou-se um microscópio de varredura HITACHI HHS-2R para observação tanto da superfície quanto do interior das pelotas. As pelotas foram montadas a frio e sem pressão, usando uma resina polimérica, sendo posteriormente seccionadas usando disco abrasivo de 1,8 mm de espessura.

Os ensaios de compressão das pelotas foram realizados à temperatura ambiente utilizando uma máquina de ensaios TINIUS-OLSON e a técnica de cilindro e pistão descrita anteriormente (4,5). Utilizou-se, no entanto, um sistema com dimensões menores, devido ao número reduzido de pelotas disponíveis. A altura do pistão era de 15,08 cm e o diâmetro interno 2,70 cm. O sistema foi comprimido à velocidade de 0,13 cm/min, correspondente a uma taxa de deformação nominal de $4,88 \times 10^{-4} s^{-1}$. Quinze pelotas foram utilizadas em cada ensaio (em contraste com aproximadamente 200, no caso anterior (4,5)). A energia para fragmentação das pelotas até uma deformação total de 0,3 foi medida por intermédio da área sob a curva carga-contracção.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Ensaio de Redução

As Figuras 2(a) e 2(b) mostram a redução percentual em função dos tempos de redução para pelotas Samarco e Bethlehem Steel, respectivamente. Nota-se que: (a) a taxa de redução aumenta com a temperatura; (b) as taxas de redução tendem a diminuir para reduções elevadas; e (c) não há diferenças notáveis de reducibilidade entre pelotas Samarco e Bethelhem Steel. Pode-se concluir de (c) que o maior teor de cálcio das pelotas Samarco não teve efeito sobre a reducibilidade; as pelotas Samarco contêm 1,45% de cálcio, enquanto que as pelotas Bethlehem contêm 0.23%.

A cinética de redução do óxido de ferro é função de diversos fatores: gás redutor, tamanho de partícula de óxido, porosidade, fluxo de gás, temperatura. Não há um único mecanismo responsável pela redução, e a literatura técnica descreve três mecanismos: (a) controle por camada de contorno; (b) controle por reação interfacial; (c) controle por difusão gasosa. Mckewan (6,7) é favorável a um controle da taxa de redução efetuado pela reação (ou reações) interfacial; já Turkdogan e Vinters (8) encontraram controle por difusão dos gases através da camada porosa de ferro, após o primeiro estágio de redução. Quando o fluxo de gás é muito lento, o controle da reação é efetuado pela chegada do gás à pelota (camada de contorno ou filme estagnante). Seth e Ross (9) indicam que o controle da reação é misto: reação de contorno interfacial e difusão gasosa. Recentemente, Szekely, Evans e Sohn (10) afirmaram que a taxa de reação não é muito sensível ao mecanismo admitido, desde que o modelo de núcleo em encolhimento ("Shrinking core") seja

admitido. Em um número de casos tal não ocorre; a redução de pelotas por CO é um exemplo. Towhidi e Szekely (11) recentemente obtiveram evidência disto ao estudarem a reação em diversas misturas H₂-CO; resultados similares foram obtidos por Turkdogan (12) com misturas CO-CO₂. Turkdogan (12) observou que não havia as clássicas camadas concêntricas de hematita-magnetita-wustita-ferro; extensa redução interna ocorria.

As extensas investigações anteriores realizadas nesta área não indicam portanto um consenso quanto ao mecanismo que controla a redução. Neste trabalho determinaram-se as funções que descrevem o controle por reação interfacial e por difusão de gás. A Figura 3 mostra a função F(x) em função da temperatura. Esta função é obtida da equação desenvolvida por Mckewan (6), exprimindo a proporcionalidade entre a área de superfície da interface de reação e a taxa de reação

$$r_0 d_0 (1 - (1-x)^{1/3}) = kt,$$

em que r₀ é raio inicial da esfera, d₀ é a densidade original, x é a função reduzida, t é o tempo e k é a constante de reação. A proporcionalidade entre (1 - (1 - x)^{1/3} e t indica que o mecanismo controlador é reação interfacial. A Figura 3 mostra a boa correlação obtida para as varias temperaturas, tanto para as pelotas Samarco quanto para as pelotas Bethlehem Steel. No eixo das ordenadas, tem-se a função F(x); no eixo das abcissas o tempo. A correlação para controle por difusão gasosa foi bem pior. A energia de ativação para este processo foi determinada tomando-se os coeficientes angulares das retas da Figura 3 e fazendo-se o grafico de Arrhenius da Figura 4. A energia de ativação está relacionada ao coeficiente angular do grafico log - log da Figura 4 por: coef.

angular $= -0,4342 E/R$, em que R é a constante de gases e o fator - 0,4342 vem dos coeficientes da Figura 3. Observa-se no gráfico de Arrhenius para as pelotas Samarco que a energia de ativação cai abruptamente entre 1173 e 1373 K. Comparando-se este resultado com a Figura 2(a) pode-se ver que a taxa de redução não aumenta para temperaturas superiores a 1173 K. A energia de ativação diminuiu de 19,66 kJ/mol para 7,53 kJ/mol. Para as pelotas Bethlehem Steel a energia de ativação é de 18,40 kJ/mol e não há mudança de coeficiente angular para as temperaturas mais elevadas; não foram realizados ensaios a 1373 K. O que se pode concluir disto é que, acima de 1173 K, um outro mecanismo começa a controlar a taxa de redução. Como o fluxo de hidrogenio utilizado foi muito baixo (por razões de segurança) é provavel que a temperatura mais elevada (como as taxas de reação aumentam exponencialmente com a temperatura) o fluxo de hidrogênio, que é constante, não seja suficiente para alimentar a reação. Assim, passa-se a controle por camada de contorno.

O efeito da redução sobre a densidade das pelotas está mostrado na Figura 5. As densidades da hematita, magnetita, wustita e ferro são, respectivamente, 6,85, 5,182, 5,71 e 7,87 g/cm³ (12) à temperatura ambiente. Pode-se ver na Figura 5 que a temperatura de redução tem um efeito sobre as alterações de densidade; as temperaturas mais baixas tendem a produzir um aumento de densidade (ou mantê-la constante) enquanto que as temperaturas mais elevadas claramente produzem inchamento. A variação entre os pontos experimentais é consideravel porque somente tres ou quatro pelotas foram usadas em cada determinação; no entanto, há, indubitavelmnte, um efeito de temperatura.

3.2 Caracterização Microestrutural das Trincas

A Figura 6 mostra seções transversais e superfícies de pelotas reduzidas a 1273 K por 30, 90 e 150 minutos. Uma característica marcante das pelotas reduzidas é o trincamento presente na maioria das pelotas. Para estabelecer claramente que as tensões térmicas geradas pelo aquecimento e resfriamento não foram responsáveis pelas trincas, aqueceu-se e resfriou-se uma pelota a 1273 K sem atmosfera redutora e verificou-se a ausência de trincas. A Figura 7 mostra a seção transversal de três pelotas trincadas. Pode-se claramente ver que as interfaces de reação (que separam as regiões claras das mais escuras) sofrem uma distorção na proximidade das trincas. Isto indica que o trincamento ocorreu durante a redução. As trincas propiciam uma trajetória mais fácil para os gases participando da reação, deslocando desta maneira a interface de reação. Observação mais detalhada por microscopia eletrônica de varredura (Fig. 8) mostrou que há também microtrincas invisíveis a olho nu. A Figura 8(a) mostra uma microtrinca indicada por uma seta; na Figura 8(b) a maior aumento, as microtrincas são bem mais visíveis.

3.3 Ensaio Mecânico

A energia requerida para comprimir o sistema cilindro e pistão a uma deformação nominal de 0,3 foi medida pela área sob a curva força versus deslocamento. Na Figura 9, estão mostradas esquematicamente as curvas tensão (força por unidade de área) versus deformação (deslocamento dividido pelo comprimento inicial) para pelotas em três condições distintas: antes da redução, após redução de 55,06% e após redução de 70,06% (a 1173K). Invariavelmente observou-se um decréscimo na resistência à compressão com redução. A Figura 10 mostra a energia requerida no trituramento para pelotas

Samarco (Fig. 10(a)) e pelotas Bethlehem Steel (Fig. 10(b)) em função da temperatura e redução percentual. Pode-se ver que a redução resulta em um decréscimo significativo da resistência à compressão.

As pelotas Samarco exibem maior resistência à compressão inicial (230 N.m) que as pelotas Bethlehem Steel (80 N.m). Hoffman et alii (12) observaram que as adições CaO aumentam a resistência à compressão das pelotas; as pelotas Samarco tem maior teor de CaO (1,45%) que as pelotas Bethlehem (0,26%). Além disso, a resistência das pelotas Samarco (feitas de minério hematítico) é alcançada através de recristalização e crescimento de grão, enquanto que nas pelotas Bethlehem (de minério magnetítico) ocorre também a oxidação; este fator é discutido em maiores detalhes por Meyer (14). Quanto à perda de resistência mecânica com redução, não parece haver diferenças substanciais entre os dois tipos de pelotas.

A temperatura de redução, por outro lado, tem um efeito bem claro sobre a resistência mecânica. Para um mesmo grau de redução, as pelotas reduzidas a 1073 K exibem maior resistência. Estes resultados concordam com resultados obtidos por Taniguchi e Ohmi (15), que encontraram, após redução por hidrogênio, a mais elevada resistência após redução a 1023 K. Taniguchi e Ohmi (15) afirmam que a resistência mecânica decresce com o grau de inchamento máximo. Quanto maior o inchamento (máximo e não o inchamento final) maior a perda de resistência à compressão. O inchamento produz a quebra das ligações entre as partículas com o conseqüente decréscimo da resistência à compressão. Nos períodos finais de redução, ocorre a sinterização do ferro reduzido, com contração das pelotas. No entanto, esta contração não é, muitas vezes, suficiente para

reestabelecer as ligações quebradas.

Comparando-se Figuras 5 e 10 pode-se ver que a perda de resistencia está ligada ao inchamento. Enquanto que a redução às temperaturas mais elevadas resulta em inchamento, a temperaturas mais baixas há uma tendencia a contração. O inchamento resulta em pelotas frageis.

4. CONCLUSÕES

a) Estudou-se o efeito da redução direta por hidrogenio sobre a resistencia mecanica à temperatura ambiente de pelotas Samarco e Bethlehem Steel.

b) Determinou-se a cinetica de redução das pelotas; o mecanismo que aparentemente controla a taxa de reação é a reação interfacial, a temperaturas inferiores a 1273 K.

c) O metodo de cilindro e piston usado apresentou resultados satisfatorios. Um unico ensaio é suficiente para caracterizar a resposta mecanica das pelotas.

d) A mais elevada resistencia mecanica para as pelotas (após redução) foi encontrada apos redução a 1073K; a esta temperatura, não houve inchamento exagerado, e observou-se contração das pelotas em alguns casos.

e) Observou-se trincamento profuso nas pelotas reduzidas.

AGRADECIMENTOS

Esta pesquisa foi financiada (em parte) pelo Instituto de Pesquisas de Minas e Recursos Minerais de New Mexico (doação de equipamento), pelo governo da Tailandia (bolsa de estudos) e pelo projeto DMR 8115127 da National Science Foundation. A ajuda dada pelos Srs. D. Baker, J. Reiche e pelos Drs. I. Gundiler e G. Purcell foi de grande valia.

DIRECT REDUCTION OF PELLETS BY HYDROGEN - I
CHANGE IN THE COMPRESSIVE STRENGTH AND CRACKING

Iron-ore agglomerates from two sources (Samarco Mineração and Bethlehem Steel) were reduced in a hydrogen atmosphere at temperatures varying from 873 K to 1373 K at intervals of 100 K and times varying from 30 to 300 minutes. Twenty pellets were inserted in a rotating sample holder and subjected to a continuous flow of hydrogen at the rate of 400 cm³/min. The kinetics of reduction were determined therefrom. The activation energies for the reduction of Samarco and Bethlehem pellets were found to be 19.66 and 18.40 kJ/mole, respectively. The compressive strength at ambient temperature of the pellets was determined after various reduction treatments by using a piston-and-cylinder testing technique and computing the energy required in crushing them. The highest strength, at a specific level of reduction, was found after reduction at 1073 K, for both the Samarco and Bethlehem pellets. Morphological studies of reduced pellets were carried out using scanning electron and optical microscopy. Profuse cracking of the pellets was observed after reduction.

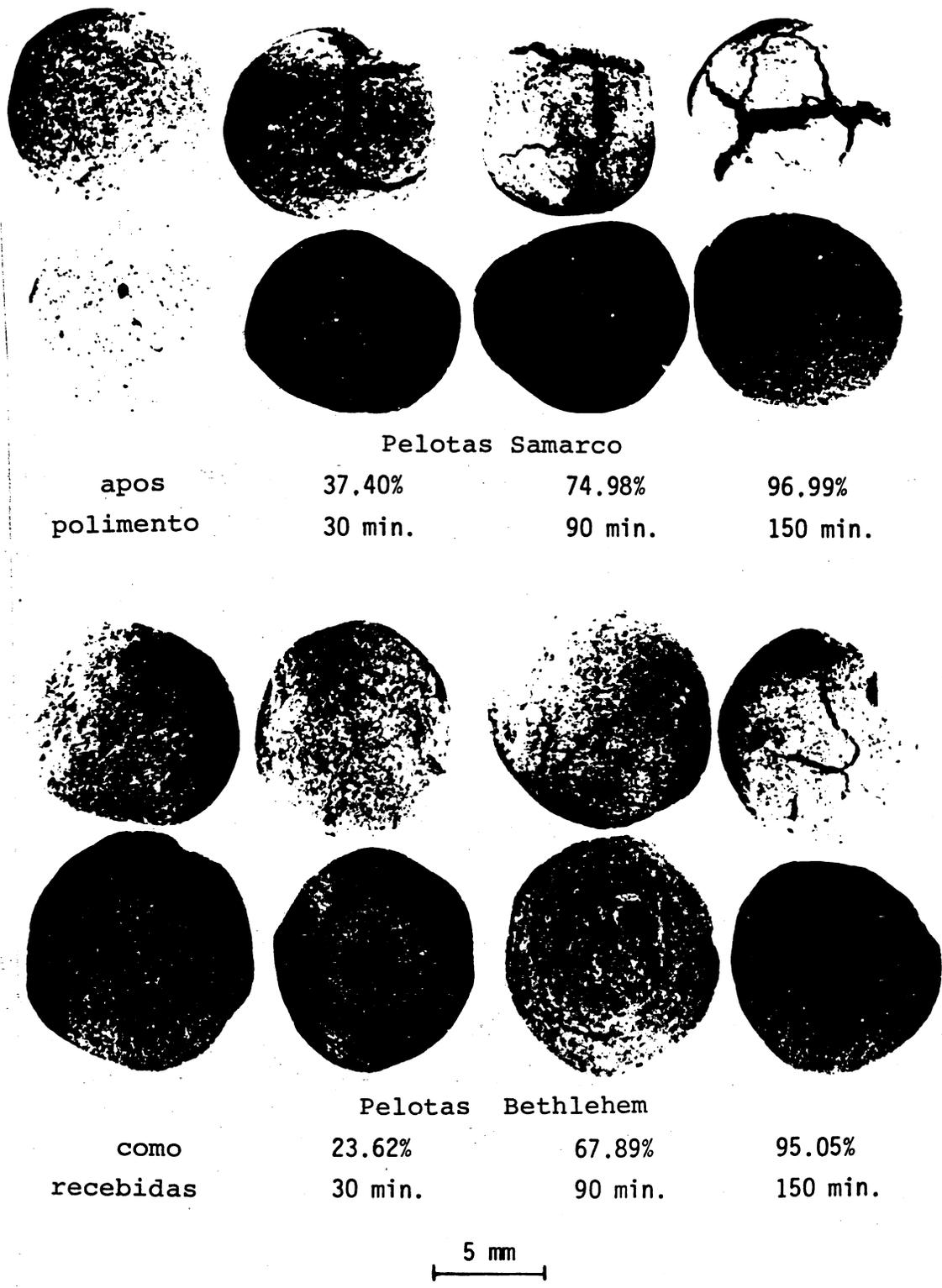


Figura 6 Características superficiais (trincas) e seções transversais de pelotas reduzidas a 1273 K por 30, 90, e 150 minutos.

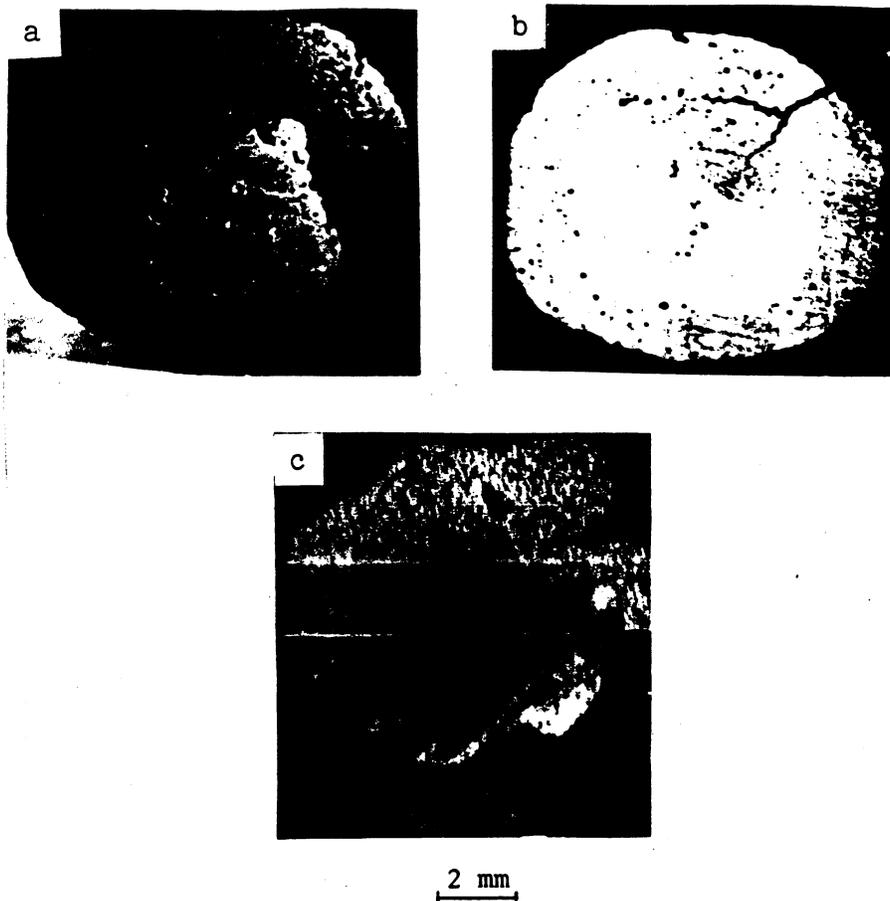
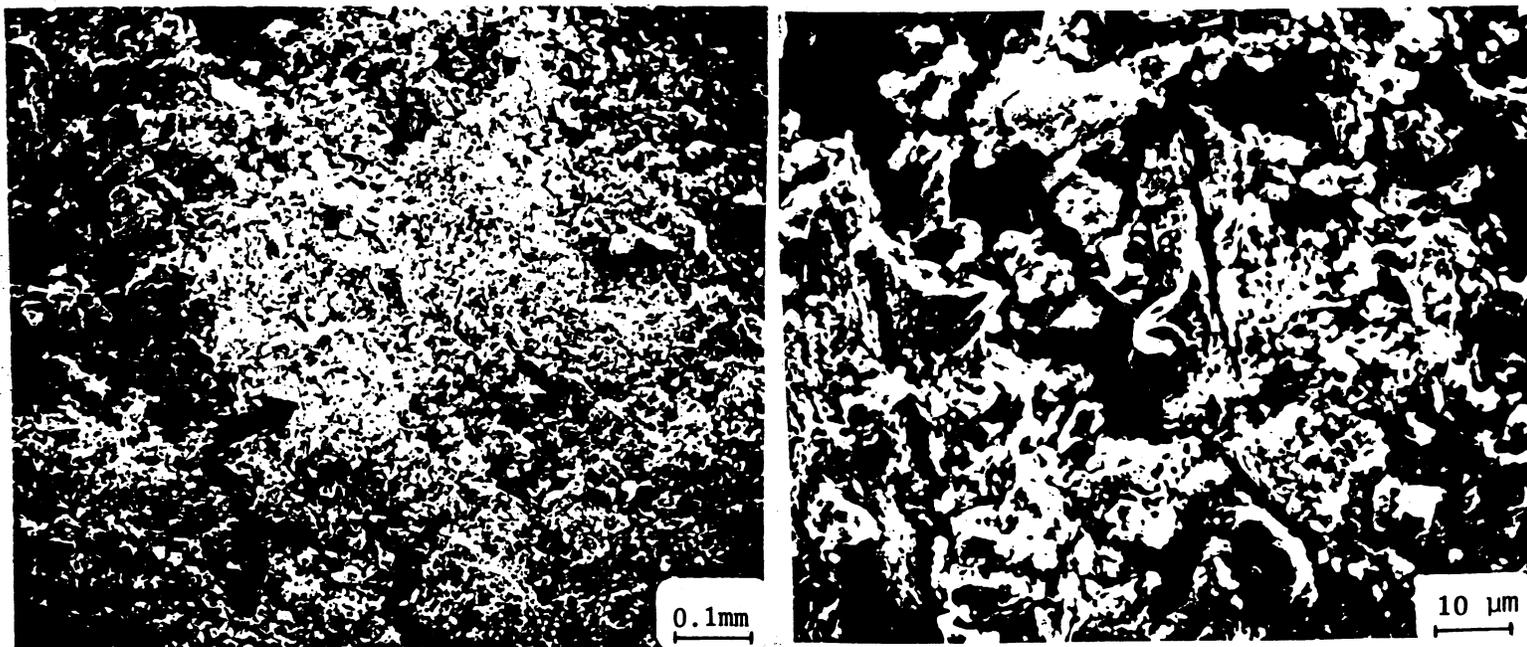


Figura 7 Seção transversal de pelotas Samarco reduzidas mostrando interface sofrendo distorção na proximidade de trincas.
 (a) Pelota Samarco, 1173 K, 96%, 150 min. (b) Pelota Samarco, 1073 K, 97%, 240 min. (c) Pelota Samarco, 1173 K, 75%, 90 min.



(a) (b)
 Figura 8 Microtrincas superficiais (MEV) em pelota Samarco reduzida 91% a 1273 K.
 (a) microtrinca indicada por seta.
 (b) ampliação superior.