

7

Etapas para o Desenvolvimento do Estudo da Auto-fluxagem do Fósforo em Pelotas de Redução Direta

- Desenvolvimento de uma metodologia para quantificar a liberação do fósforo das diversas fases mineralógicas durante os ciclos térmicos do processamento das pelotas queimadas.
- Avaliação da natureza morfológica das escórias das pelotas de redução direta.
- Avaliação da influência do efeito da basicidade binária, temperatura e tempo sobre o comportamento do fósforo presente nas fases minerais do *pellet feed*.
- Avaliação da influência da temperatura de endurecimento, tempo de residência e basicidade binária sobre a liberação do fósforo das fases mineralógicas das pelotas para redução direta.
- Análise da estabilidade do fósforo nas fases escorificadas das pelotas de redução direta sobre as condições de redução de um forno de cuba.
- Análise do comportamento do fósforo nas fases escorificadas do DRI no processo de fusão e refino em um forno elétrico a arco experimental.

7.1.

Desenvolvimento de uma Metodologia para Quantificar a Liberação do Fósforo das Diversas Fases Mineralógicas Durante os Ciclos Térmicos do Processamento das Pelotas Queimadas

A partir das análises das micrografias das pelotas produzidas com diferentes basicidade, observou-se uma tendência de migração do fósforo das fases do minério de ferro para as fases escorificadas, infere-se que tal migração aumenta com o aumento da basicidade binária. Assim para quantificar a concentração do fósforo em cada fase presente nas pelotas e determinar a influência das variáveis relativas ao ciclo térmico do processo de endurecimento das partículas minerais, sobre os fatores cinéticos que regem o suposto

mecanismo de migração, técnicas instrumentais para quantificação do fósforo foram avaliadas, conforme Tabela 7.

Tabela 7 – Resumo das técnicas instrumentais avaliadas para quantificação do fósforo nas fases minerais e escorificada.

Metodologias Instrumentais	Descrição	Limites de Detecção
MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) Técnica EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva)	A microscopia eletrônica de varredura cada vez mais frequentemente associada à microanálise eletrônica (EDS), tem um papel de enorme relevância pelas possibilidades de analisar microestruturas e identificar fases e segregações químicas, que frequentemente são associadas a interfaces ou defeitos da estrutura. A microscopia eletrônica associada à microanálise possibilita, por exemplo, a visualização de detalhes da estrutura, mesmo em dimensões nanométricas e a análise química localizada na região de interesse. É uma técnica de microscopia na qual um feixe de elétrons é emitido em direção a uma amostra ultrafina, interagindo com a amostra enquanto a atravessa. Uma imagem é formada na interação dos elétrons transmitidos através da amostra; a imagem é ampliada e focada em um dispositivo de imagem, como uma tela fluorescente, ou uma camada de filme fotográfico, ou detectada por um sensor como uma câmera CCD. Possível realizar a microanálise através da técnica de EDS.	Detecta elementos cujas concentrações são superiores a 1%
MET (Microscópio Eletrônico de Transmissão)	Consiste na exposição de amostras sólidas ou líquidas a um feixe de radiação para excitação e detecção da radiação fluorescente resultante da interação da radiação com o material da amostra. É uma poderosa técnica não destrutiva que permite não só uma análise qualitativa (identificação dos elementos presentes numa amostra), mas também quantitativa, permitindo estabelecer a proporção em que cada elemento se encontra presente.	Ampliações elevadas obtêm imagens distorcidas e é impossível reconhecer o átomo individual.
XRF (Fluorescência de raios-X)		Limita a informação analítica aos estratos mais superficiais do material estudado

Continuação da Tabela 7.

Metodologias Instrumentais	Descrição	Limites de Detecção
EM (Espectroscopia Mössbauer)	Consiste no uso do efeito Mössbauer na identificação de espécies químicas usando radiação gama. Na sua forma mais usada, a espectroscopia Mössbauer de absorção, uma amostra sólida é exposta a radiação gama, e um detector medem a intensidade da radiação transmitida através da amostra. A energia da radiação gama é variada variando a aceleração da fonte de radiação com um motor linear. É uma técnica quantitativa (proporcionais á concentração de ferro) e qualitativa (comparação de parâmetros).	Caracterização de compostos organometálicos de ferro
DRX (Difração de Raios-X) Método do Pó	Envolve a difração de um feixe de raios-X monocromático por pequenos cristais ou por um pó fino. Alguns cristais estarão orientados de tal maneira que seus planos irão reemitir o feixe incidente na forma semelhante a uma reflexão. Como resultado, teremos que, cada conjunto de planos também será capaz de re-emitir o feixe.	Incapaz de identificar partículas com tamanhos menores a 20 nm. Não identifica a presença de compostos amorfos. Quantidade grande de amostra ($\cong 1$ g). Detecta elementos cujas concentrações são superiores a 1%.
Catodo-luminescência	A catodoluminescência consiste na emissão de luz ultravioleta ou luz visível estimulada pelo bombardeamento eletrônico de uma substancia ou mineral. A emissão é detectada por um detector de cintilação e por um tubo de raios catódicos. Muitas substâncias, especialmente semicondutores e minerais que não tem muitas moléculas orgânicas, permitem a observação através deste método. Este método contém muitas informações analíticas que não são observadas por nenhum outro.	A desvantagem, é que ele só traz informações qualitativas sobre um material particular.

As técnicas instrumentais disponíveis apresentam grandes limitações para detectar teores de fósforo na ordem de grandeza necessária para este estudo. Assim optou-se por desenvolver técnicas de dissolução química seletiva, a partir de referências encontradas em uma ampla revisão bibliográfica.

7.1.1.

Etapas para o Desenvolvimento de um Procedimento Experimental de Dissolução Seletiva para Quantificação da Liberação do Fósforo

- Procedimento de análise do fósforo, óxidos básicos e ácidos em minérios de ferro naturais e escórias pelo ICP (*Inductively Coupled Plasma*).
- Determinação do erro experimental para medição dos teores de fósforo no ICP.
- Identificação de reagentes em potencial e determinação das condições de ataques químicos seletivos para a liberação do fósforo.
- Avaliação dos resultados da dissolução química seletiva em amostras de pelotas industriais pulverizadas.
- Avaliação da eficiência dos métodos de dissolução seletiva utilizando pelotas sintéticas.

7.1.1.1.

Procedimento de Análise do Fósforo, Óxidos Básicos e Ácidos em Minérios de Ferro Naturais e Escórias pelo ICP

O procedimento adotado baseia-se na norma ISO 11535 (*Iron Ores – Determination of various elements – Inductively coupled plasma, atomic emission spectrometric method*) que especifica um método para a determinação de alumínio, cálcio, fósforo, magnésio, manganês, silício e titânio em minérios de ferro, cujo objetivo é estabelecer um programa específico no Espectrômetro de Plasma, Figura 64, adotando parâmetros analíticos que colaborem para aperfeiçoar a precisão e exatidão do método. No anexo A e B encontra-se detalhamento do procedimento analítico para calibração e determinação dos erros de medição.



Figura 64 - ICP-OES (Espectrômetro de Emissão Óptica por Plasma de Acoplamento Indutivo) Fabricante: Spectro Analytical Instruments Modelo: CIROS CCD
N° Série: 4N / 0040.

7.1.1.2.

Identificação de Reagentes em Potencial e Determinação das Condições de Ataques Químicos Seletivos para a Liberação do Fósforo

A partir da revisão bibliográfica foi identificada uma série de reagentes, que aplicados individualmente ou em reações sequenciais, seriam capazes de solubilizar seletivamente as gangas ácidas e básicas contidas no minério de ferro. As condições cinéticas dessas metodologias foram avaliadas para solubilização seletiva das fases escorificadas das pelotas de minério de ferro, conforme Tabela 8, Tabela 9 e Tabela 10.

Tabela 8 – Reagentes e Metodologias para a dissolução seletiva das gangas (43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50 e 51)

DISSOLUÇÃO SELETIVA - REAÇÕES INDIVIDUAIS		
Especificação dos Reagentes	Item para verificação	Metodologia/Procedimento (Pesar 0,4 gramas da amostra e fazer análise química no plasma)
Oxalato de Amônio 0,2 Mol/litro	Dissolve magnetita cristalina e também pode extrair alumino silicatos amorfos; Dissolve óxidos de ferro amorfos. Produzir resíduo insolúvel contendo os demais óxidos	1 - Pesar 0,5 g de amostra, transferir para Becker de 250 ml, adicionar 40 ml de oxalato de amônio. Colocar um bastão magnético na solução e iniciar agitação pelo tempo indicado no método. Centrifugar a suspensão e coletar o sobrenadante em um Becker. Filtrar o resíduo lavando com 20 ml de água e 10 ml de álcool, juntando as águas de filtrado ao sobrenadante para análise química. Secar e pesar o resíduo insolúvel. Com o peso calcular as porcentagens extraídas de Fe, SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , CaO, MgO e P. *
Citrato de sódio 0,3 Mol/litro, Bicarbonato de sódio 1 Mol/litro, Ditionito de sódio.	Dissolver óxidos de ferro cristalinos e não cristalinos. Produzir resíduo insolúvel contendo os demais óxidos	2 - Pesar 0,5 g de amostra, transferir para Becker de 250 ml, adicionar 40 ml de solução de citrato de sódio 0,3 mol/l, 5 ml de solução de bicarbonato de sódio 1 mol/l e 1 g de ditionito de sódio. Manter a mistura em banho maria por 30 minutos na condição especificada para o teste e após os 15 minutos iniciais adicionar outra alíquota de 1 de ditionito. Centrifugar a suspensão e coletar o sobrenadante em um Becker. Repetir a extração mais 3 vezes coletando o sobrenadante sempre no mesmo Becker. Filtrar o resíduo insolúvel lavando com 20 ml de água destilada e 10 ml de álcool, juntando as águas de filtrado ao sobrenadante para análise química. Secar e pesar o resíduo insolúvel. Com o peso calcular as porcentagens extraídas de Fe, SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , CaO, MgO e P. *
(SODA) NaOH 5 Mol/litro	Dissolução de silicatos e gibbsita (Al ₂ O ₃) com possível formação de sodalita	3 - Pesar 0,5 g de amostra, transferir para Becker de 250 ml. Adicionar 100 ml de Hidróxido de sódio 5 Mol/l e deixar em temperatura fixa conforme especificado na condição do teste durante 1,5 horas. Para temperaturas altas utilizar banho de areia. Separar por sifonagem o extrato solubilizado contendo a sodalita. Filtrar o resíduo insolúvel, fundir com mistura padrão de Na ₂ CO ₃ +Na ₄ B ₂ O ₇ e atacar com HCl concentrado para análise química no ICP. Filtrar a sodalita, fundir com mistura padrão para materiais com alta sílica, atacar com HCl concentrado para análise química no ICP. Calcular as porcentagens extraídas por diferença entre as análises químicas das duas amostras. *

* Caso a filtragem seja complicada a separação pode ser feita por centrifugação do resíduo insolúvel e sifonagem do sobrenadante. Esta operação com extração por sifonagem do sobrenadante deve ser feita pelo menos 4 vezes para ser quantitativa. Pesar 0,4 gramas do resíduo insolúvel e fazer análise no plasma.

Continuação Tabela 8.

DISSOLUÇÃO SELETIVA - REAÇÕES INDIVIDUAIS		
Especificação dos Reagentes	Item para verificação	Metodologia/Procedimento (Pesar 0,4 gramas da amostra e fazer análise química no plasma)
Ácido Nítrico 2,5 Normal	Dissolução de CaFerrita, Ca livre	4 - Pesar 0,5 g de amostra, transferir para Becker de 250 ml, adicionar 40 ml de ácido nítrico 2,5N. Colocar um bastão magnético na solução e iniciar agitação pelo tempo indicado no método. Centrifugar a suspensão e coletar o sobrenadante em um Becker. Filtrar o resíduo lavando com 20 ml de água e 10ml de álcool, juntando as águas de filtrado ao sobrenadante para análise química. Secar e pesar o resíduo insolúvel. Com o peso calcular as porcentagens extraídas de Fe, SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , CaO, MgO e P. *
Ácido Nítrico 0,14 Mol/litro	Dissolução seletiva do Cálcio Apatita.	5 - Pesar 0,5 g de amostra, transferir para Becker de 250 ml, adicionar 40 ml de ácido nítrico 0,14 Mol/litro. Colocar um bastão magnético na solução e iniciar agitação pelo tempo indicado no método. Centrifugar a suspensão e coletar o sobrenadante em um Becker. Filtrar o resíduo lavando com 20 ml de água e 10 ml de álcool, juntando as águas de filtrado ao sobrenadante para análise química. Secar e pesar o resíduo insolúvel. Com o peso calcular as porcentagens extraídas de Fe, SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , CaO, MgO e P.*
Acetato do Sódio, Tamponado com Ac. Acético a pH=4	Dissolução seletiva de gangas.	6 - Pesar 0,5 g de amostra, transferir para Becker de 250 ml, adicionar 40 ml de acetato de sódio 1 Mol/litro tamponado com ácido acético a pH = 4. Colocar um bastão magnético na solução e iniciar agitação pelo tempo indicado no método. Centrifugar a suspensão e coletar o sobrenadante em um Becker. Filtrar o resíduo lavando com 20 ml de água e 10ml de álcool, juntando as águas de filtrado ao sobrenadante para análise química. Secar e pesar o resíduo insolúvel. Com o peso calcular as porcentagens extraídas de Fe, SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , CaO, MgO e P. *
MgCl ₂ pH =8	Dissolução seletiva dos Compostos de fósforo.	7 - Pesar 0,5 g de amostra, transferir para Becker de 250 ml, adicionar 40 ml de cloreto de magnésio 1 Mol/litro. Colocar um bastão magnético na solução e iniciar agitação pelo tempo indicado no método. Centrifugar a suspensão e coletar o sobrenadante em um Becker. Filtrar o resíduo lavando com 20 ml de água e 10 ml de álcool, juntando as águas de filtrado ao sobrenadante para análise química. Secar e pesar o resíduo insolúvel. Com o peso calcular as porcentagens extraídas de Fe, SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , CaO, MgO e P.*

* Caso a filtragem seja complicada a separação pode ser feita por centrifugação do resíduo insolúvel e sifonagem do sobrenadante. Esta operação com extração por sifonagem do sobrenadante deve ser feita pelo menos 4 vezes para ser quantitativa. Pesar 0,4 gramas do resíduo insolúvel e fazer análise no plasma.

Tabela 9 – Condições cinéticas para dissolução seletiva das gangas^(43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50 e 51).

CONDIÇÕES ESPECIFICADAS PARA O TESTE					
Especificação dos Reagentes	pH do meio	Temperatura °C	Iluminação	Tempo de Exposição, min	Agitação do meio
Oxalato de Amônio 0,2 Mol/litro	3	Ambiente	Luz ambiente	30	Sim
	3	Ambiente	Luz ambiente	60	Sim
	3	Ambiente	Luz ambiente	120	Sim
	3	Ambiente	Ausência de luz	30	Sim
	3	Ambiente	Ausência de luz	60	Sim
	3	Ambiente	Ausência de luz	120	Sim
Citrato de sódio 0,3 Mol/litro, Bicarbonato de sódio 1 Mol/litro, Ditionito de sódio.	*	80	Luz ambiente	240	Sim
	*	80	Luz ambiente	360	Sim
(SODA) NaOH 5 Mol/litro	*	70	Luz ambiente	60	Sim
	*	90	Luz ambiente	60	Sim
	*	90	Luz ambiente	360	Sim
Ácido Nítrico 2,5 Normal	*	50	Luz ambiente	360	Sim
Ácido Nítrico 0,14 Mol/litro	*	Ambiente	Luz ambiente	60	Sim
	*	Ambiente	Luz ambiente	120	Sim
Acetato do Sódio/ Tamponado com Ac. Acético a pH=4	4	Ambiente	Luz ambiente	120	Sim
MgCl ₂ pH =8	8	Ambiente	Luz ambiente	120	Sim

Tabela 10- Reagentes e Metodologias para as reações sequenciais para a dissolução seletiva das gangas ^(43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50 e 51).

DISSOLUÇÃO SELETIVA - REAÇÕES SEQUENCIAIS		
Especificação dos Reagentes	Item para verificação	Metodologia/Procedimento (Pesar 0,4 gramas da amostra e fazer análise química no plasma)
(SODA) NaOH 5 Mol/litro + Ácido Nítrico 2,5 Normal	Dissolução de silicatos e gibbsita (Al ₂ O ₃) com possível formação de sodalita; Dissolução de CaFerrita, Ca livre	1 - Pesar 0,5 g de amostra, transferir para becher de teflon de 250 ml. Adicionar 40 ml de Hidróxido de sódio 5 Mol/l e deixar em temperatura de 90 °C durante 3 horas. Centrifugar a suspensão, sifonar o sobrenadante e adicionar água destilada. Repetir esse processo por mais duas vezes. Transferir o resíduo insolúvel para becker de 250 ml, lavando o tubo com 40 ml de ácido nítrico 2,5N, deixar em temperatura de 50 °C durante 3 horas. Centrifugar a suspensão, sifonar o sobrenadante e adicionar água destilada. Repetir esse processo por mais duas vezes. Transferir o resíduo insolúvel para becker de 250 ml com água destilada, secar em estufa e analisar os teores de SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , CaO, MgO e P do resíduo em ICP.
	Dissolução de silicatos e gibbsita (Al ₂ O ₃) com possível formação de sodalita Dissolução de CaFerrita, Ca livre	2 - Pesar 0,5 g de amostra, transferir para becker de 250 ml. Adicionar 40 ml de ácido nítrico 2,5N, deixar em temperatura de 50 °C durante 4 horas. Centrifugar a suspensão, sifonar o sobrenadante e adicionar água destilada. Repetir esse processo por mais duas vezes. Transferir o resíduo insolúvel para becher de teflon de 250 ml lavando o tubo de centrífuga com 40 ml de Hidróxido de sódio 5 Mol/l e deixar em temperatura de 90 °C durante 4 horas. Centrifugar a suspensão, sifonar o sobrenadante e adicionar água destilada. Repetir esse processo por mais duas vezes. Secar em estufa e analisar os teores de SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , CaO, MgO e P do resíduo em ICP.
	Dissolução de silicatos e gibbsita (Al ₂ O ₃) com possível formação de sodalita; Dissolução de CaFerrita, Ca livre	3 - Pesar 0,5 g de amostra, transferir para becker de 250 ml. Adicionar 40 ml de ácido nítrico 2,5N, deixar em temperatura de 50 °C durante 8 horas. Centrifugar a suspensão, sifonar o sobrenadante e adicionar água destilada. Repetir esse processo por mais duas vezes. Transferir o resíduo insolúvel para becher de teflon de 250 ml lavando o tubo de centrífuga com 40 ml de Hidróxido de sódio 5 Mol/l e deixar em temperatura de 90 °C durante 8 horas. Centrifugar a suspensão, sifonar o sobrenadante e adicionar água destilada. Repetir esse processo por mais duas vezes. , secar em estufa e analisar os teores de SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , CaO, MgO e P do resíduo em ICP.
	Dissolução de silicatos e gibbsita (Al ₂ O ₃) com possível formação de sodalita; Dissolução de CaFerrita, Ca livre Dissolução seletiva de gangas	4 - Pesar 0,5 g de amostra, transferir para becher de teflon de 250 ml. Adicionar 30 ml de Hidróxido de sódio 5 Mol/l e deixar em temperatura de 100 °C durante 4 horas. Adicionar mais 30 ml de Hidróxido de sódio 5 Mol/l e deixar em temperatura de 100 °C por mais 4 horas. Centrifugar a suspensão, sifonar o sobrenadante e adicionar água destilada. Repetir esse processo por mais duas vezes. Transferir o resíduo insolúvel para becker de 250 ml, lavando o tubo com 40 ml de ácido nítrico 2,5N, deixar em temperatura de 70 °C durante 8 horas. Centrifugar a suspensão, sifonar o sobrenadante e adicionar água destilada. Repetir esse processo por mais duas vezes. Transferir o resíduo insolúvel para becker de 250 ml com água destilada, secar em estufa e analisar os teores de SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , CaO, MgO e P do resíduo em ICP.

7.1.1.3.

Avaliação dos Resultados da Dissolução Química Seletiva em Amostra Pelotas Industriais Pulverizadas

Os resultados das eficiências da dissolução das gangas da pelota industrial, utilizando os ataques com reagentes individuais são apresentados na sequência da Figura 65 a Figura 73. O ataque químico seletivo das gangas das pelotas pulverizadas com os reagentes Soda 5 Mol/litro nas condições de temperatura de 90°C, luz ambiente, tempo de exposição de 360 minutos e agitação do meio. Assim como o reagente Ácido Nítrico 2,5 molar nas condições de temperatura 50°C, luz ambiente, tempo de exposição 360 minutos e agitação do meio, apresentaram maior eficiência em solubilizar seletivamente as gangas da pelota industrial. Porém, o primeiro reagente obteve maior eficiência na dissolução das gangas ácidas e o segundo das gangas básicas. Sendo assim, foram testados em reações sequenciais.

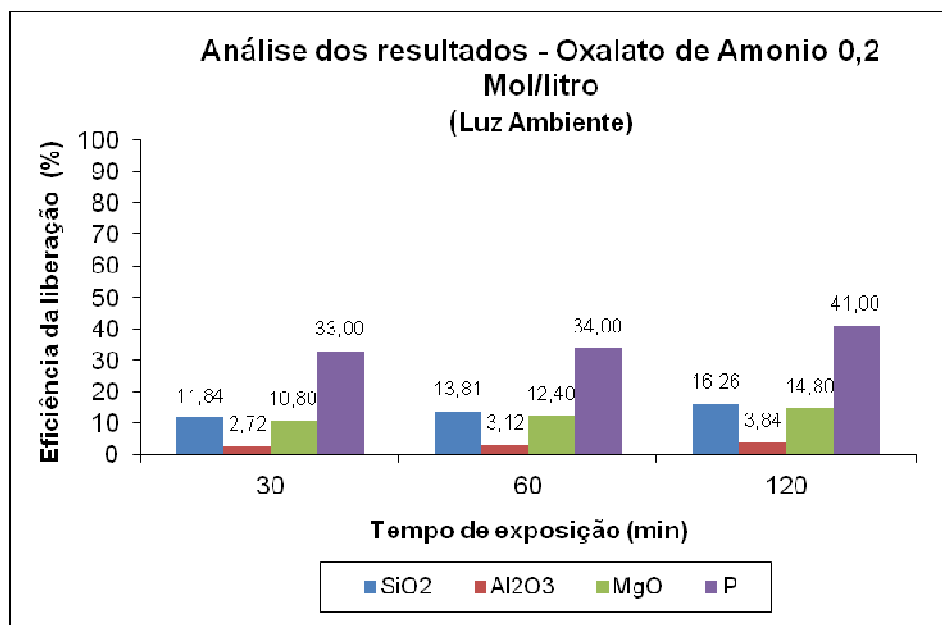


Figura 65 - Resultados da dissolução seletiva das gangas da pelota industrial, utilizando o reagente Oxalato de Amônio 0,2 Mol/litro nas seguintes condições: pH = 3, Temperatura ambiente e Agitação por centrifugação.

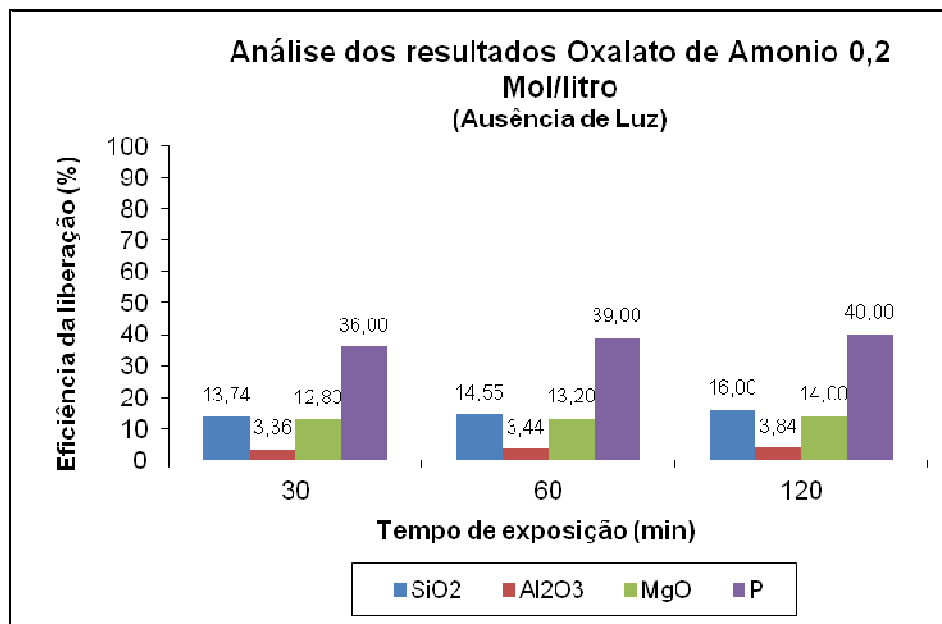


Figura 66 - Resultados da dissolução seletiva das gangas da pelota industrial, utilizando o reagente Oxalato de Amônio 0,2 Mol/litro nas seguintes condições: pH = 3, Temperatura ambiente e Agitação por centrifugação.

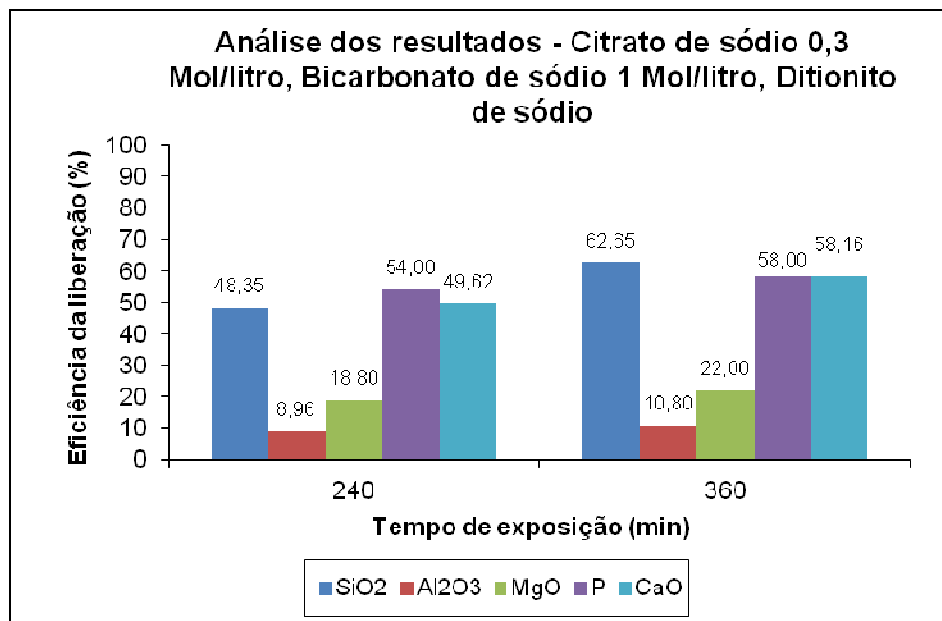


Figura 67 - Resultados da dissolução seletiva das gangas da pelota industrial, utilizando os reagentes Citrato de sódio 0,3 Mol/litro, Bicarbonato de sódio 1 Mol/litro e Ditionito de sódio nas seguintes condições: Temperatura de 80°C, Luz ambiente e Agitação por centrifugação.

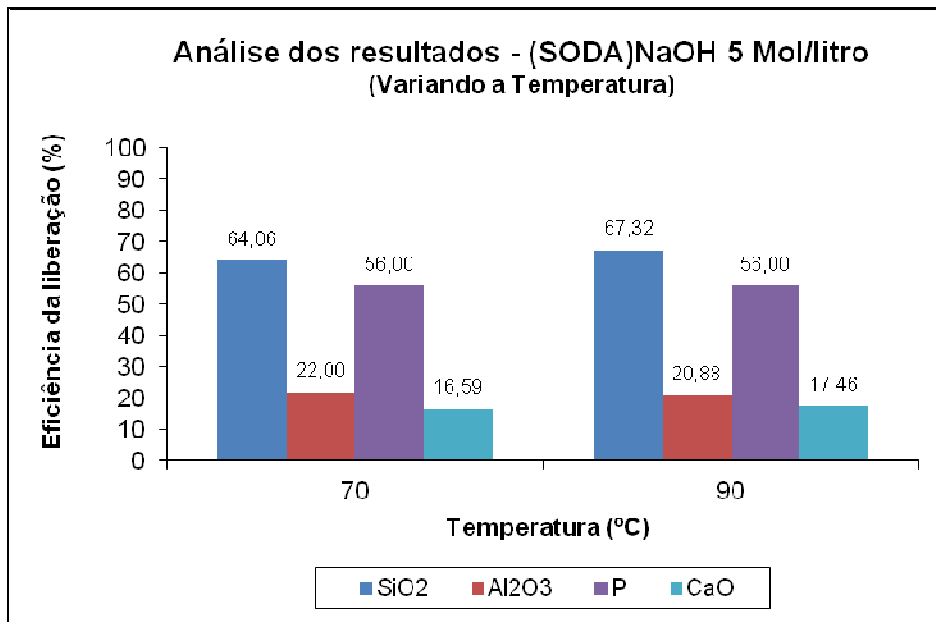


Figura 68 - Resultados da dissolução seletiva das gangas da pelota industrial, utilizando o reagente (SODA) NaOH 5 Mol/litro nas seguintes condições: Luz ambiente, Tempo de exposição de 60 minutos e Agitação por centrifugação.

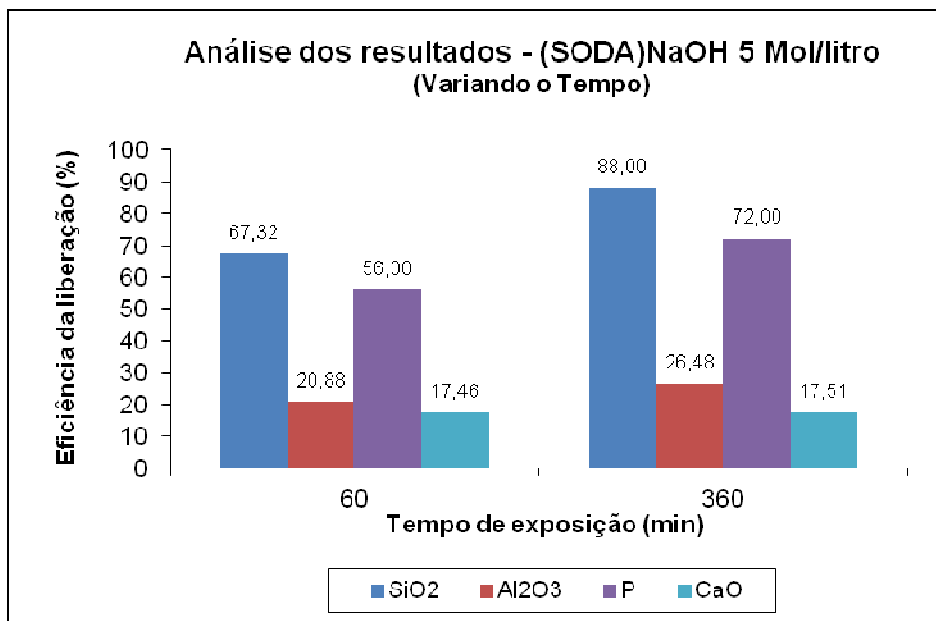


Figura 69 - Resultados da dissolução seletiva das gangas da pelota industrial, utilizando o reagente (SODA)NaOH 5 Mol/litro nas seguintes condições: Luz ambiente, Temperatura de 90°C e Agitação por centrifugação.

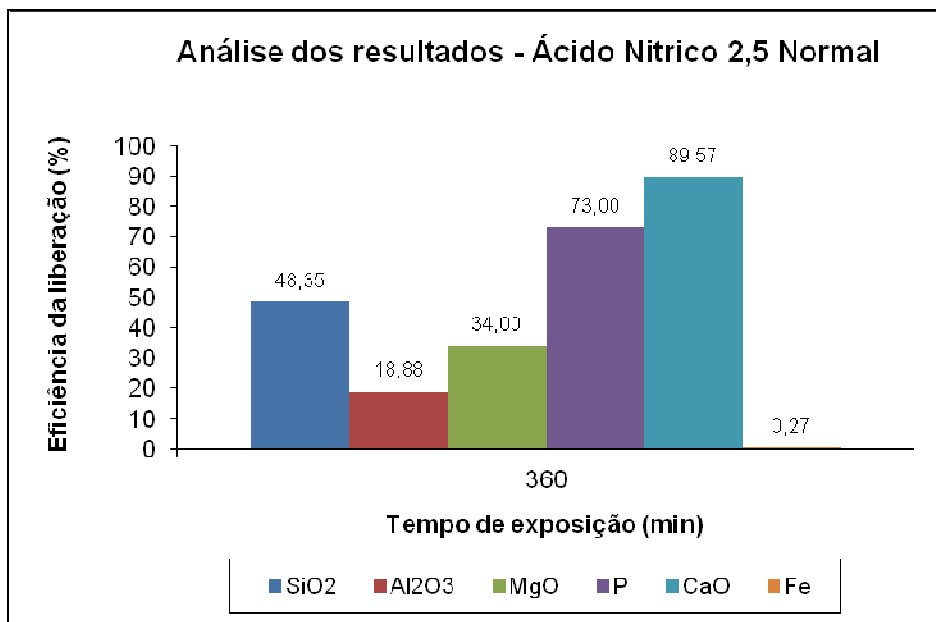


Figura 70 - Resultados da dissolução seletiva das gangas da pelota industrial, utilizando o reagente Ácido Nítrico 2,5 Normal nas seguintes condições: Luz ambiente, Temperatura de 50°C e Agitação por centrifugação.

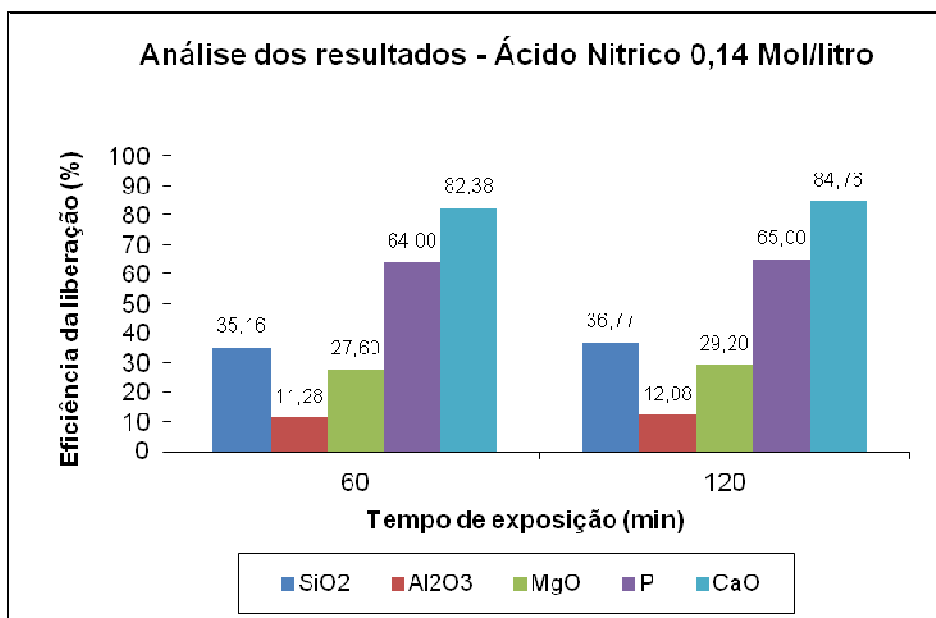


Figura 71 - Resultados da dissolução seletiva das gangas da pelota industrial, utilizando o reagente Ácido Nítrico 0,14 Mol/litro nas seguintes condições: Luz ambiente, Temperatura ambiente e Agitação por centrifugação.

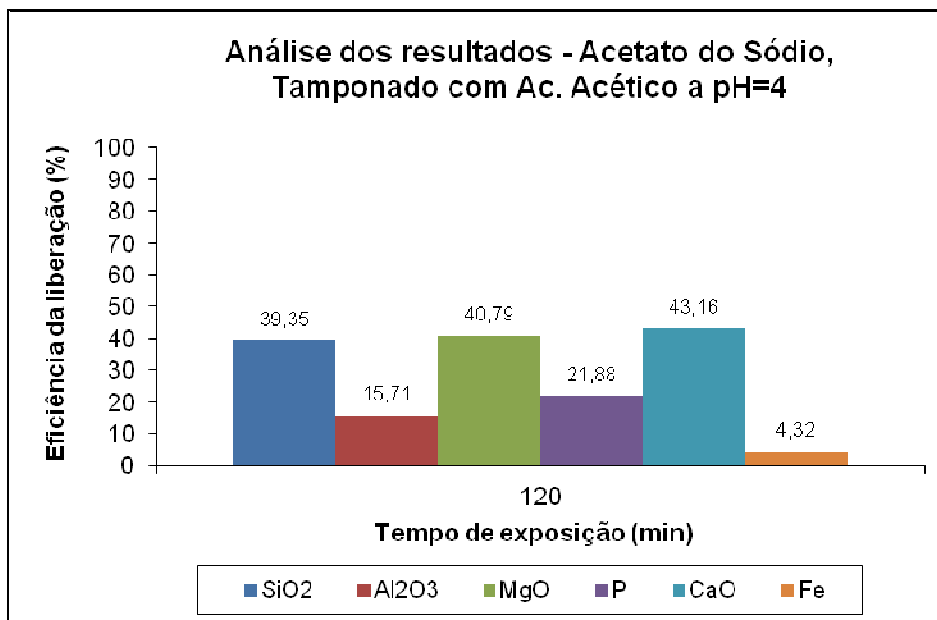


Figura 72 - Resultados da dissolução seletiva das gangas da pelota industrial, utilizando o reagente Acetato do Sódio/Tamponado com Ac. Acético nas seguintes condições: pH=4, Luz ambiente, Temperatura ambiente e Agitação por centrifugação.

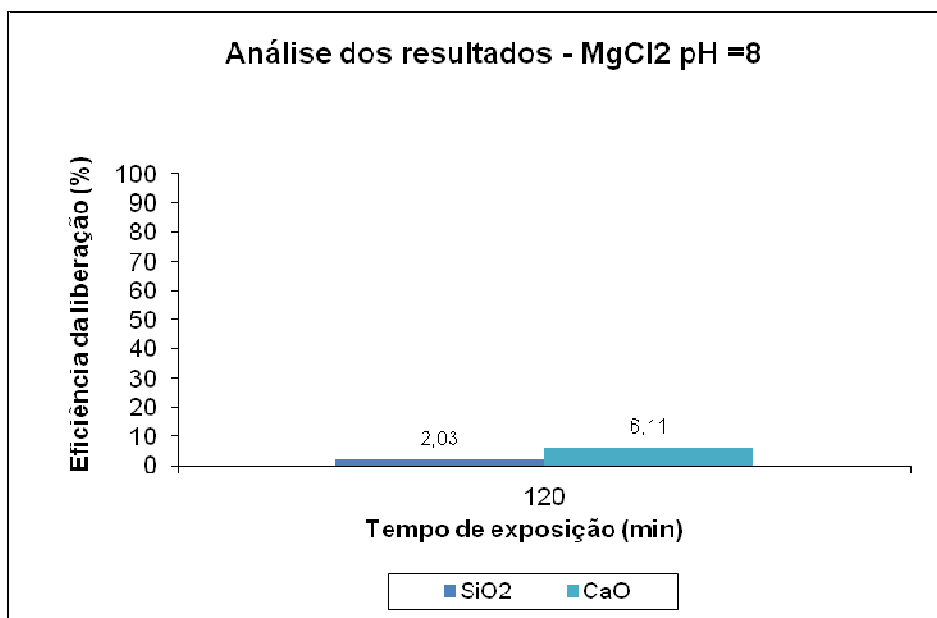


Figura 73 - Resultados da dissolução seletiva das gangas da pelota industrial, utilizando o reagente MgCl₂ nas seguintes condições: pH=8, Luz ambiente, Temperatura ambiente e Agitação por centrifugação.

As Figura 74 e Figura 75 apresentam os resultados dos ataques seletivos em uma mesma amostra, porém, pulverizada em diferentes granulométricas, através dos quais se pode observar que não houve influências significativas da

granulometria da amostra sobre a eficiência da extração seletiva das gangas, padronizou-se, então moer as amostras em uma granulometria 100% abaixo de 200#.

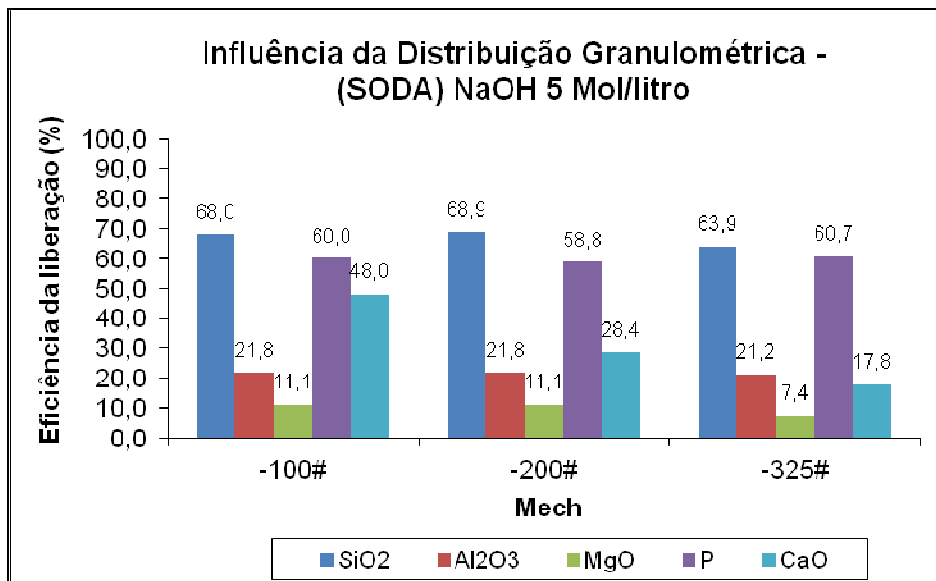


Figura 74 - Resultados da dissolução seletiva das gangas da pelota industrial, utilizando o reagente Soda, NaOH 5Mol/litro nas seguintes condições: Luz ambiente, Temperatura ambiente e Agitação por centrifugação. Amostras moídas em diferentes granulometrias.

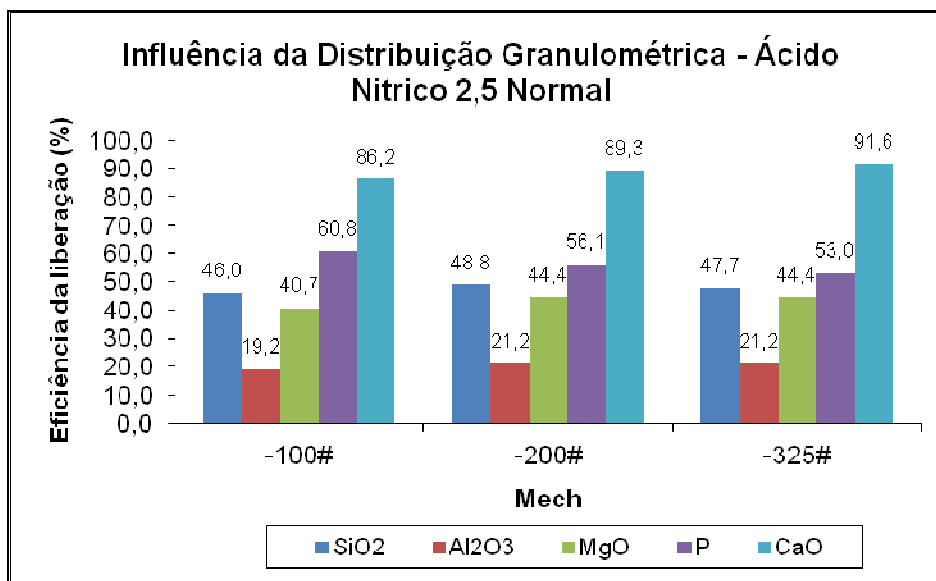


Figura 75 - Resultados da dissolução seletiva das gangas da pelota industrial, utilizando o reagente Ácido Nítrico, 2,5Mol/litro nas seguintes condições: Luz ambiente, Temperatura ambiente e Agitação por centrifugação. Amostras moídas em diferentes granulometrias

As Figura 76 a Figura 79 apresentam os resultados dos ataques sequenciais. Comparativamente, pode-se observar que o ataque sequencial utilizando-se os reativos (SODA) NaOH 5 Mol/litro e Ácido Nítrico 2,5, apresentou potencial em solubilizar as gangas ácidas e básicas, principalmente aquelas formadas por CaO, SiO₂ e P.

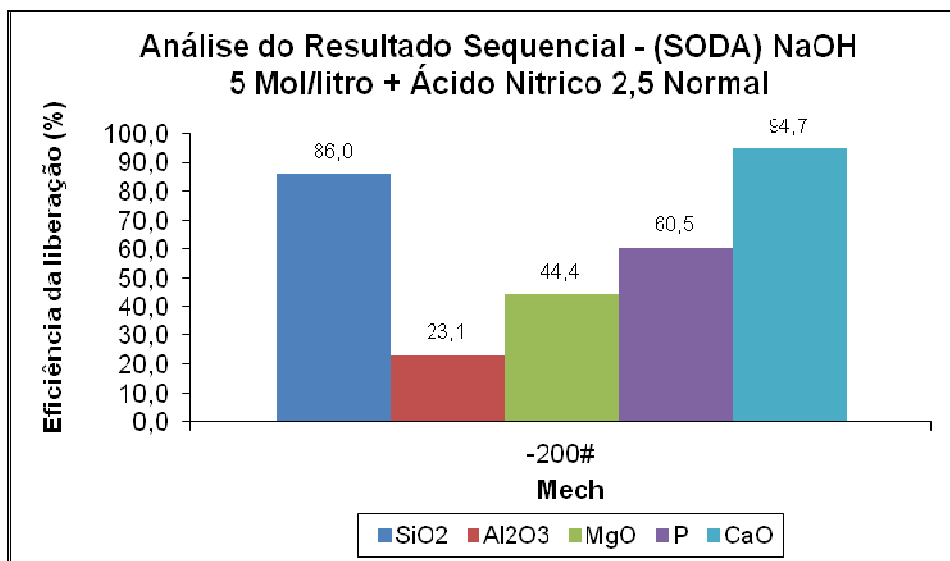


Figura 76 – Resultados da dissolução sequencial seletiva das gangas da pelota industrial, utilizando os reagentes: (SODA) NaOH 5 Mol/litro e Ácido Nítrico 2,5 Normal.

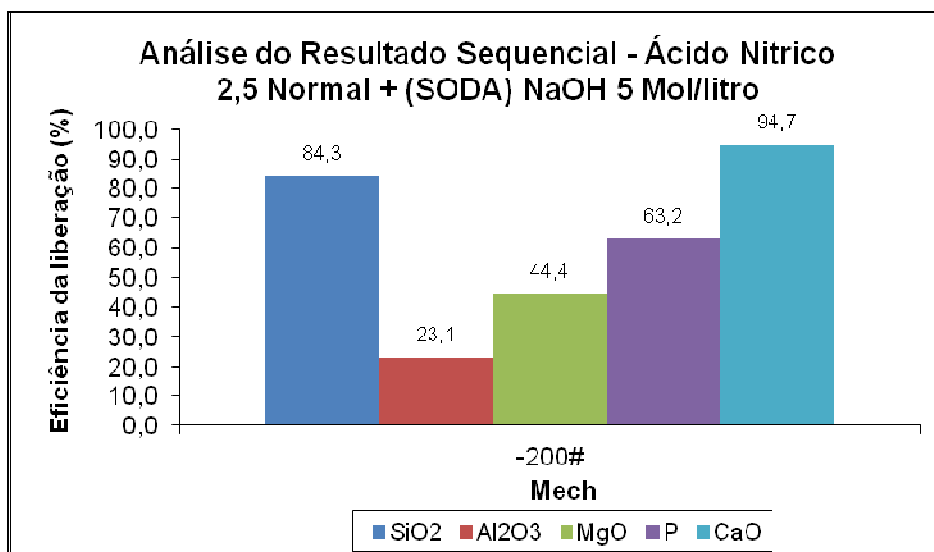


Figura 77 – Resultados da dissolução sequencial seletiva das gangas da pelota industrial, utilizando os reagentes: Ácido Nítrico 2,5 Normal e (SODA) NaOH 5 Mol/litro.

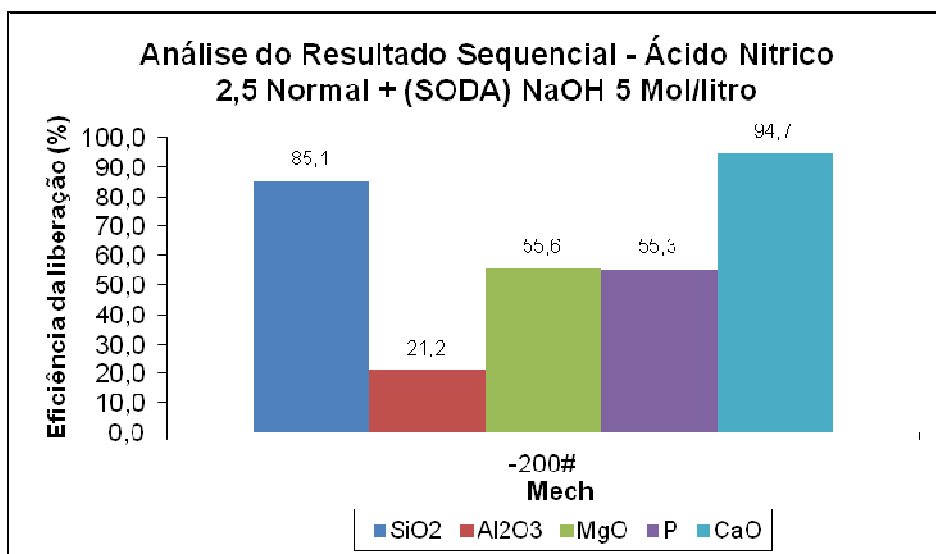


Figura 78 – Resultados da dissolução sequencial seletiva das gangas da pelota industrial, utilizando os reagentes: Ácido Nítrico 2,5 Normal e (SODA) NaOH 5 Mol/litro.

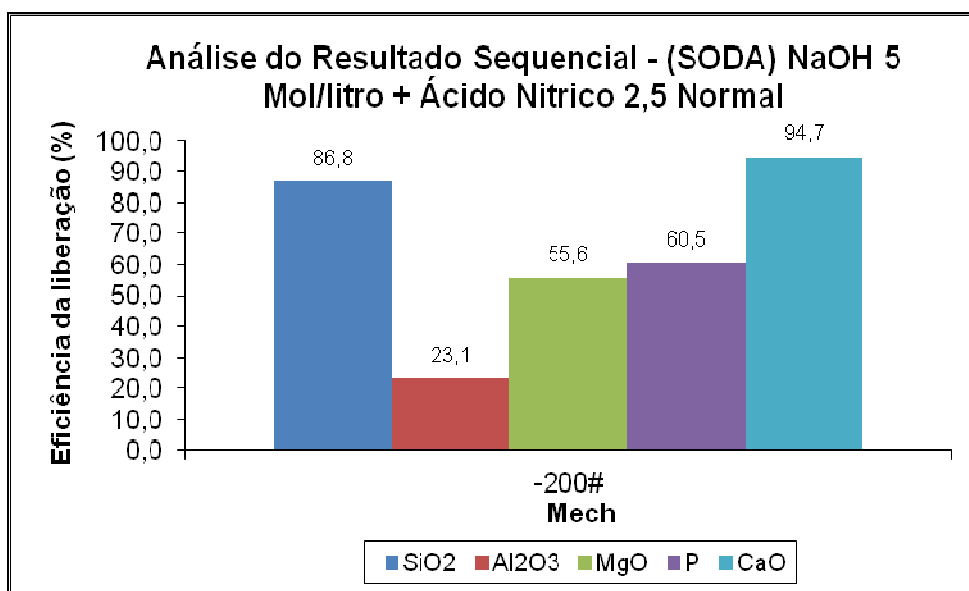


Figura 79 – Resultados da dissolução sequencial seletiva das gangas da pelota industrial, utilizando os reagentes: (SODA) NaOH 5 Mol/litro e Ácido Nítrico 2,5 Normal.

7.1.1.4.

Avaliação da Eficiência dos Métodos de Dissolução Utilizando Pelota Sintética

Como pode ser observado no item 7.1.1.3 não houve a dissolução completas das gangas nos ataques químicos realizados. Esse fato pode está relacionado ao grau de liberação das gangas que estavam combinadas com as

fases mineralógicas do minério de ferro das pelotas queimadas. Assim, para eliminar esse ruído, amostras de pelotas sintéticas foram produzidas com reagentes sintéticos, conforme Tabela 11 e Tabela 12, cuja cristalinidade de seus constituintes foi comprovada por difração de raios X, Figura 80.

Tabela 11 – Componentes químicos de pureza analítica para produção da pelota sintética.

Formula c/ hematita pura+ ESCÓRIA
Hematita Pura
SiO ₂
CaO
MgO
Al ₂ O ₃
Fosfato de Cálcio Dibásico (CaHPO ₄)

Tabela 12 – Balanço de massas dos componentes para a produção da pelota sintética.

	ESCÓRIA PDR					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P	SOMA
BASE DE CÁLCULO PARA ESCÓRIA	1,20	0,50	0,70	0,10	0,040	2,54
ANÁLISE DA ESCÓRIA (PLASMA)	41,30	16,43	23,38	3,15	1,24	85,50
CÁLCULO ELEMENTOS NA PELOTA	1,23	0,49	0,69	0,09	0,037	

Observação: O balanço da análise da escória no plasma é a perda por calcinação do fosfato de cálcio.

As misturas foram acondicionadas em um cadinho de aço inoxidável, especialmente preparado para propiciar a medição de temperatura em seu interior e devidamente posicionada na panela do *Pot Grate*, Figura 81 e Figura 82, onde as misturas foram submetidas a um ciclo térmico, com temperaturas, taxas de aquecimento e resfriamento, similares as utilizadas no forno de endurecimento 03 tipo grelha móvel da Samarco.



Figura 81 - Panela do *pot grate* e cadinho na camada inferior do *pot grate*.



Figura 82 - Cadinho de inox e detalhe da tampa com orifício para introduzir termopar.

As pelotas sintéticas, Figura 83, foram pulverizadas a uma granulometria 100% inferior a 200# e submetidas à dissolução seletiva.

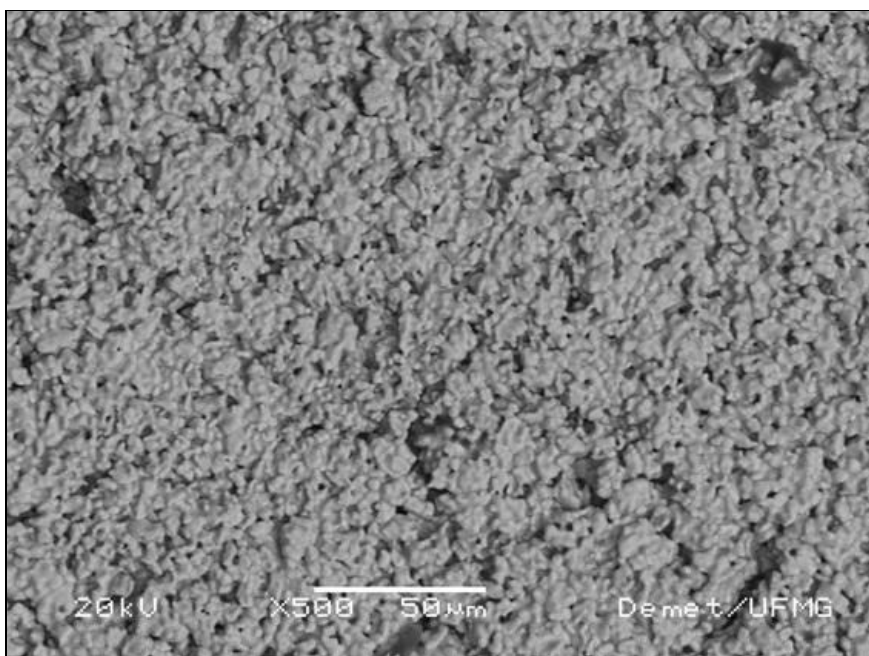


Figura 83 - Micrografia X500: Pelota sintética para redução direta.

Avaliação da influência da temperatura de queima, tempo de residência e basicidade binária na formação das fases portadoras de fósforo nas queimadas.

As Figura 84 a Figura 86 apresentam os resultados dos ataques seletivos das gangas de uma pelota sintética utilizando-se os reagentes individuais NaOH 5 Mol/litro e Acido Nítrico 2,5 molar e em ataque sequencial NaOH 5 Mol/litro e Ácido Nítrico 2,5 molar Nítrico. Onde pode comprovar a maior eficiência de dissolução do ataque sequencial.

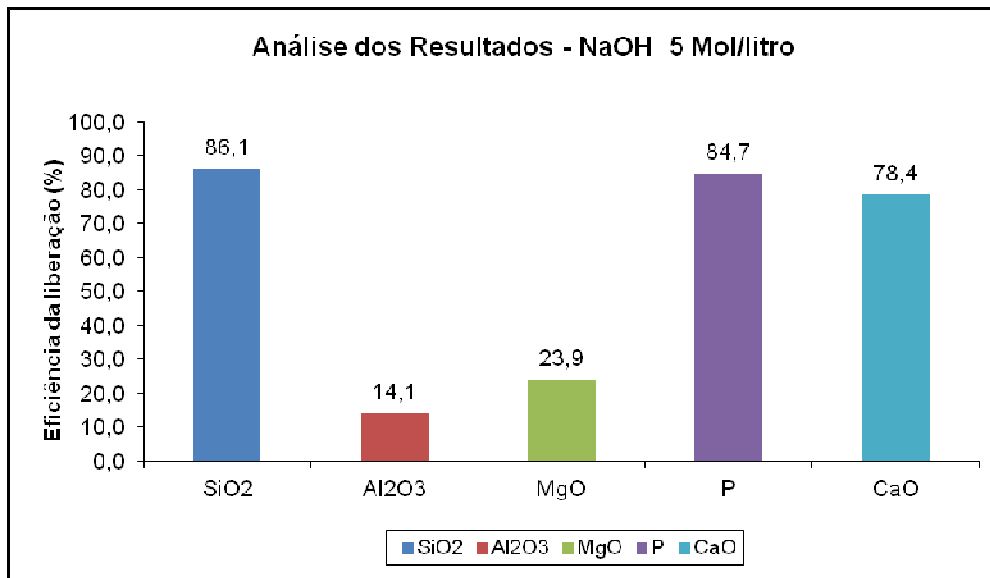


Figura 84 - Resultados da dissolução sequencial seletiva das gangas da pelota sintética, utilizando os reagentes (SODA) NaOH 5 Mol/litro.

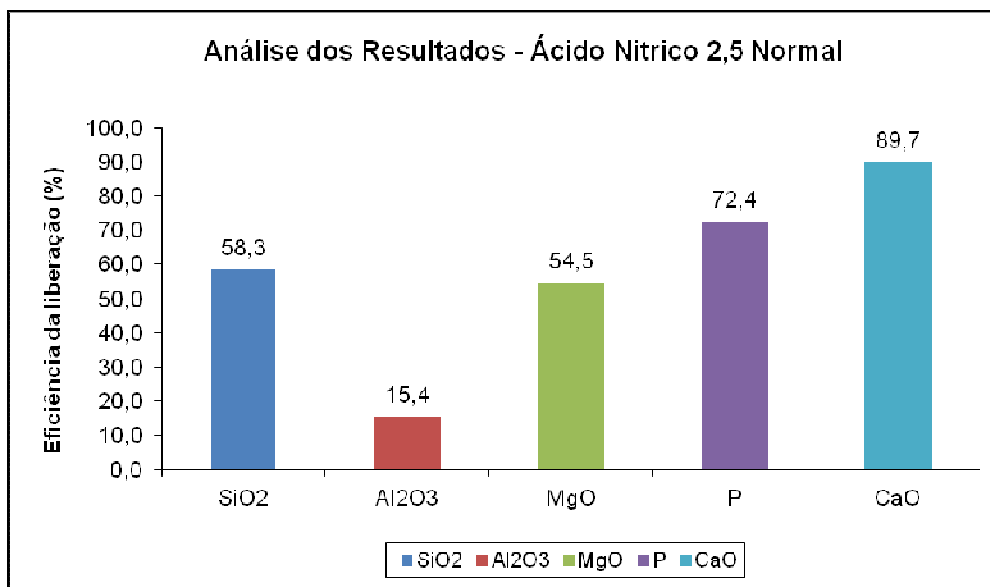


Figura 85 – Resultados da dissolução sequencial seletiva das gangas da pelota industrial, utilizando os reagentes (SODA) NaOH 5 Mol/litro e Ácido Nítrico 2,5.

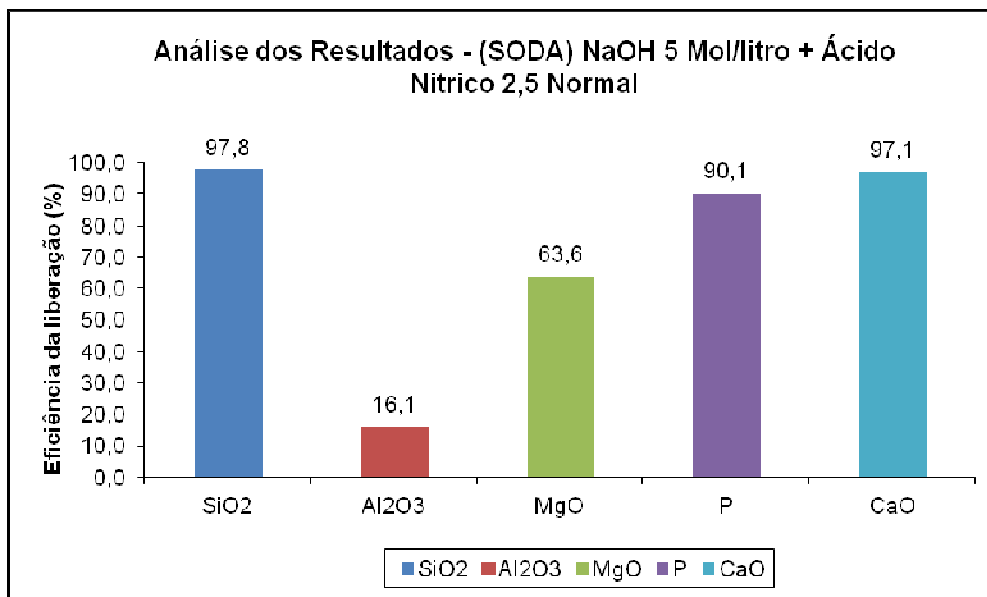


Figura 86 – Resultados da dissolução sequencial seletiva das gangas da pelota sintética, utilizando os reagentes (SODA) NaOH 5 Mol/litro e Ácido Nítrico 2,5.

A Tabela 13 apresenta os resultados da dissolução das gangas das pelotas sintéticas. Nas Tabela 14 aTabela 16, estão os erros de calibração do plasma e as amplitudes de validade do domínio do padrão e da amostra obtidos conforme descrito no item 7.1.1.1, e os erros das medidas de dissolução das pelotas sintéticas, que foram expressos pela razão entre a amplitude média das medidas pelas suas médias. Evidenciando que ambos, instrumento ICP e metodologia de ataque químico apresentam erros muito baixos e suficientes para aplicação no estudo em questão.

Tabela 13 – Ensaio de dissolução das gangas da pelota sintética para avaliação dos erros de medida do método químico utilizado.

Especificação dos Reagentes	Análise do Resíduo Insolúvel por ICP					Eficiência da Liberação dos Elementos (%)					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P	
NaOH 5 Mol/litro	0,15	0,48	0,180	0,090	0,006	88,5	14,3	76,9	18,2	86,4	± 0,13
	0,21	0,48	0,200	0,080	0,008	84,0	14,3	74,4	27,3	81,8	0,12
	0,17	0,49	0,140	0,080	0,005	87,0	12,5	82,1	27,3	88,6	0,13
	0,19	0,48	0,160	0,090	0,006	85,5	14,3	79,5	18,2	86,4	0,13
	0,20	0,48	0,150	0,080	0,007	84,7	14,3	80,8	27,3	84,1	0,13
	0,19	0,48	0,190	0,080	0,008	85,5	14,3	75,6	27,3	81,8	0,12
	0,19	0,48	0,190	0,090	0,007	85,5	14,3	75,6	18,2	84,1	0,13
	0,16	0,48	0,140	0,080	0,007	87,8	14,3	82,1	27,3	84,1	0,13
Ácido Nítrico 2,5 Normal	0,52	0,47	0,070	0,050	0,011	60,3	16,1	91,0	54,5	75,0	0,11
	0,58	0,48	0,090	0,050	0,012	55,7	14,3	88,5	54,5	72,7	0,11
	0,56	0,47	0,080	0,050	0,013	57,3	16,1	89,7	54,5	70,5	0,11
	0,54	0,47	0,080	0,050	0,013	58,8	16,1	89,7	54,5	70,5	0,11
	0,58	0,48	0,090	0,050	0,014	55,7	14,3	88,5	54,5	68,2	0,10
	0,50	0,47	0,080	0,050	0,012	61,8	16,1	89,7	54,5	72,7	0,11
	0,52	0,47	0,070	0,050	0,010	60,3	16,1	91,0	54,5	77,3	0,12
	0,57	0,48	0,080	0,050	0,012	56,5	14,3	89,7	54,5	72,7	0,11
(SODA) NaOH 5 Mol/litro + Ácido Nítrico 2,5 Normal	0,03	0,47	0,030	0,040	0,005	97,7	16,1	96,2	63,6	88,6	0,13
	0,04	0,48	0,030	0,040	0,004	96,9	14,3	96,2	63,6	90,9	0,14
	0,03	0,47	0,030	0,040	0,004	97,7	16,1	96,2	63,6	90,9	0,14
	0,05	0,47	0,030	0,040	0,004	96,2	16,1	96,2	63,6	90,9	0,14
	0,02	0,47	0,010	0,040	0,005	98,5	16,1	98,7	63,6	88,6	0,13
	0,01	0,47	0,020	0,040	0,004	99,2	16,1	97,4	63,6	90,9	0,14
	0,02	0,47	0,010	0,040	0,005	98,5	16,1	98,7	63,6	88,6	0,13
	0,03	0,46	0,020	0,040	0,004	97,7	17,9	97,4	63,6	90,9	0,14
										82,39 ± 0,124	

Tabela 14 – Erro de calibração do ICP com padrões certificados em comparação ao erro das medidas e entre os intervalos de validade das medidas das amostras dissolução com Soda.

Reagente: (SODA) NaOH 5 Mol/litro				
Elemento / óxidos	Erros (%)		Amplitude de validade (%)	
	Calibração	Medida da amostra	Domínio Padrão	Domínio da amostra
SiO ₂	0,0222	0,01	0,0024107 - 5,24	0,01 - 1,31
Al ₂ O ₃	0,012261	0,05	0,000464499 - 1,26	0,048 - 0,56
CaO	0,0305	0,02	0,14 - 3,972	0,01 - 0,078
MgO	0,0112	0,02	0,000084918 - 1,368	0,08 - 0,11
P	0,0014961	0,15	0,0012208 - 0,0839792	0,005 - 0,044

Tabela 15 - Erro de calibração do ICP com padrões certificados em comparação ao erro das medidas e entre os intervalos de validade das medidas das amostras dissolução com ácido Nítrico.

Reagente: Ácido Nítrico 2,5 Normal				
Elemento / óxidos	Erros (%)		Amplitude de validade (%)	
	Calibração	Medida da amostra	Domínio Padrão	Domínio da amostra
SiO ₂	0,0222	0,02	0,0024107 - 5,24	0,01 - 1,31
Al ₂ O ₃	0,012261	0,05	0,000464499 - 1,26	0,046 - 0,56
CaO	0,0305	0,02	0,0099541 - 3,972	0,01 - 0,078
MgO	0,0112	0,02	0,000084918 - 1,368	0,04 - 0,11
P	0,0014961	0,15	0,0012208 - 0,0839792	0,0011 - 0,044

Tabela 16 – Erro de calibração do ICP com padrões certificados em comparação ao erro das medidas e entre os intervalos de validade das medidas das amostras dissolução com Soda e Ácido Nítrico.

Reagente: (SODA) NaOH 5 Mol/litro + Ácido Nítrico 2,5 Normal				
Elemento / óxidos	Erros (%)		Amplitude de validade (%)	
	Calibração	Medida da amostra	Domínio Padrão	Domínio da amostra
SiO ₂	0,0222	0,01	0,002410700 - 5,24	0,01 - 1,31
Al ₂ O ₃	0,012261	0,05	0,000464499 - 1,26	0,046 - 0,56
CaO	0,0305	0,02	0,00995410 - 3,972	0,01 - 0,078
MgO	0,0112	0,02	0,000084918 - 1,368	0,05 - 0,11
P	0,0014961	0,15	0,0012208 - 0,0839792	0,004 - 0,044

7.2.

Avaliação da Natureza Morfológica das Escórias das Pelotas de Redução Direta

Para determinar os possíveis compostos escorificados e portadores do fósforo, foram desenvolvidos ensaios para a definição dos níveis de cristalinidade das escórias formadas nas pelotas RD, em função das condições impostas pelo ciclo térmico da pelletização. Para isso foram formuladas e produzidas escórias sintéticas com composições similares às gangas das pelotas RD comercial, utilizando na sua elaboração substâncias puras. O método químico analítico foi aplicado para averiguar sua eficiência na dissolução do fósforo presente nas escórias com diferentes níveis de cristalinidade.

Na realização deste trabalho os principais equipamentos utilizados foram:

- Forno elétrico de mufla, marca Combustol, temperatura (max de 1500 °C), com atmosfera controlada (Figura 87);
- Cadinhos de platina e de aço inox;
- Disco piloto para pelotização (Figura 44);
- “*Pot-grate*”, para simulação do ciclo térmico industrial da pelotização de finos de minérios de Ferro (Figura 45 - esquema do processo);
- Equipamento de Difração de Raios-X.



Figura 87 - Forno elétrico de mufla (Combustol).

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

- Os óxidos puros dos elementos Alumínio, Magnésio, Ferro e Cálcio e a substancia Fosfato de Cálcio dibásico (CaHPO_4), utilizada como fonte de Fósforo, foram adquiridos com pureza analítica (pa), exceto a sílica, que foi produzida a partir de uma areia previamente lavada e purificada em soluções ácidas, seguindo procedimentos específicos;
- Realizada a mistura dos constituintes, as mesmas foram submetidas a um ciclo térmico similar ao da produção industrial de pelotas RD (Temperatura: 1325 - 1335 °C; tempo: 6 – 7 min),

operações realizadas em *pot grate*. Para tanto, as escórias sintéticas foram previamente colocadas em cadinhos de aço inox, os quais, depois de posicionados na zona intermediária do *pot grate* (Figura 81), foram submetidos aos ciclos térmicos pré-estabelecidos. Como as escórias e as gangas das pelotas sintéticas deveriam apresentar composições similares às de uma pelota RD comercial, suas preparações seguiram rigorosamente as formulações correspondentes, conforme apresentado nas Tabela 17 a Tabela 19:

Tabela 17 - Composição da pelota RD comercial

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

Tabela 18 - Composição da ganga da pelota RD comercial.

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

Tabela 19 - Composição da escória sintética.

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

- Com o objetivo de conhecer o efeito da velocidade de resfriamento sobre o nível de cristalinidade das escórias sintéticas, as misturas correspondentes foram também submetidas a um tratamento de aquecimento em forno de mufla (1330°C), adicionalmente aos testes conduzidos no *pot grate*, utilizando tempos que variaram de 40 a 120 min. Finalizada a operação de aquecimento, as amostras (15g) foram submetidas aos seguintes resfriamentos diferenciados: dentro e fora do forno, sendo que neste último caso em duas condições distintas: sem e com resfriamento sob ventilação forçada.

- Para a realização posterior dos exames por Difração de R-X e análise química, as amostras foram moídas até granulometrias abaixo de 0,038mm (400 mesh).

A fim de submeter as escórias sintéticas às mesmas condições térmicas a que ficam submetidas as pelotas RD comerciais durante seu processo de fabricação, o seguinte ciclo térmico (Figura 88) foi programado para os testes no *pot grate*:

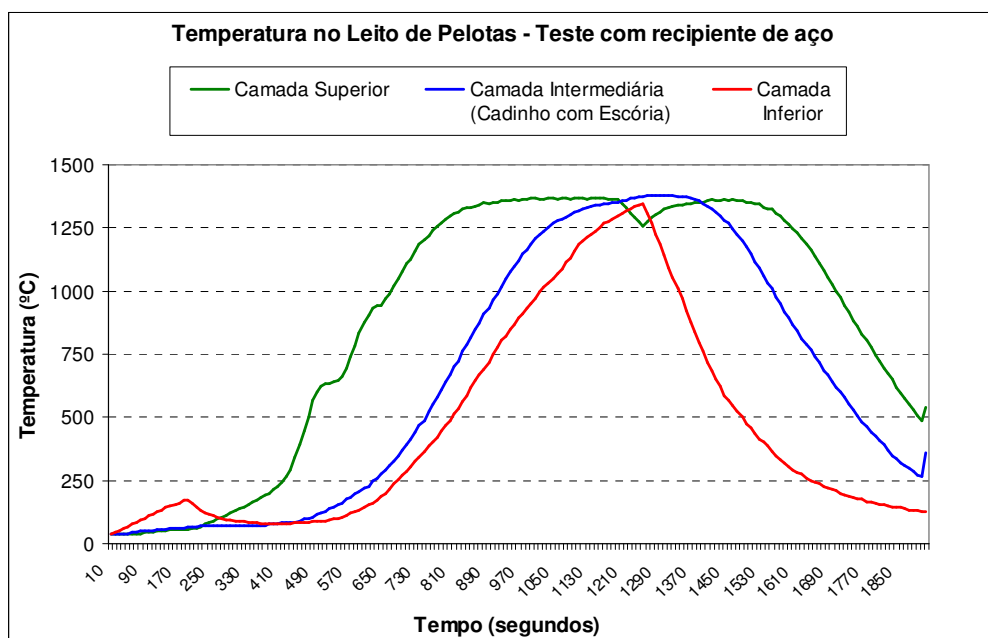


Figura 88 - Perfil térmico no *pot grate* para o tratamento das escórias sintéticas.

De acordo com a Figura 88, as escórias sintéticas ficaram cerca de 6,1 min submetidas à etapa de queima (camada intermediária), o que garantiu a reprodução do intervalo correspondente ao do processo industrial (6 a 7 min). Em seguida, as misturas correspondentes às escórias sintéticas produziram, para cada tempo de teste (40 e 120 min), na temperatura de 1330 °C, três amostras, cada uma correspondente às seguintes condições de resfriamento: dentro do forno (20 horas); fora do forno (20 min) e fora do forno, sob ventilação forçada (6 min).

Após moagem, os materiais gerados nos testes anteriores foram submetidos à Difração de R-X. Os difratogramas a seguir mostram, primeiramente, a confirmação das estruturas cristalinas dos constituintes puros usados para a elaboração das misturas (Figura 89) e, posteriormente, a

constatação de que apenas na condição de resfriamento lento (dentro do forno), as escórias sintéticas mostraram-se plenamente cristalinas. Nas outras duas condições de resfriamento, fora do forno sem e com ventilação forçada, as escórias sintéticas apresentaram-se essencialmente amorfas, o mesmo ocorrendo quando ensaiadas no *pot grate*. As Figura 90 aFigura 96 apresentam os difratogramas correspondentes.

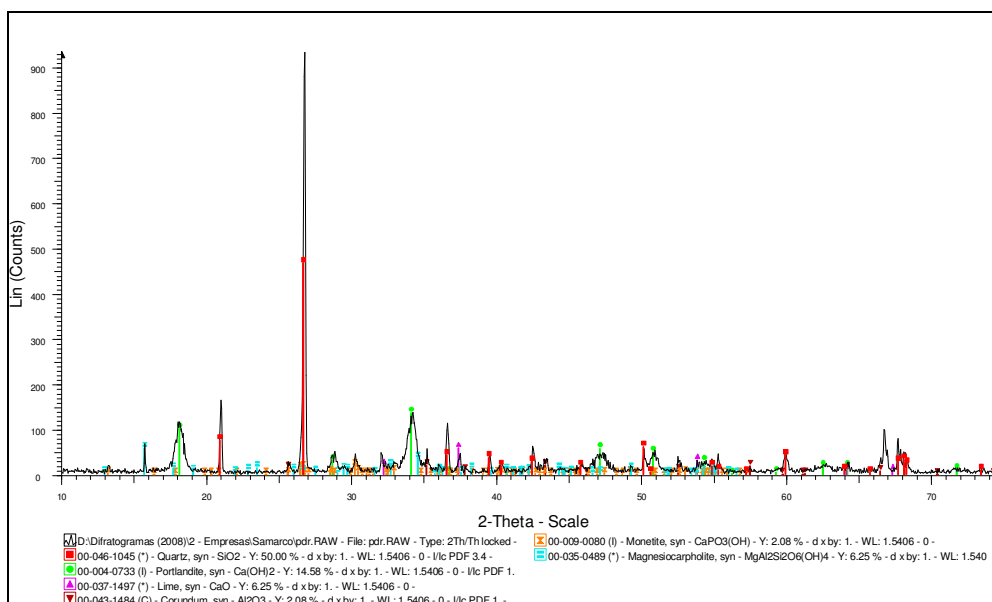


Figura 89 - Difratograma da mistura para produção da escória sintética.

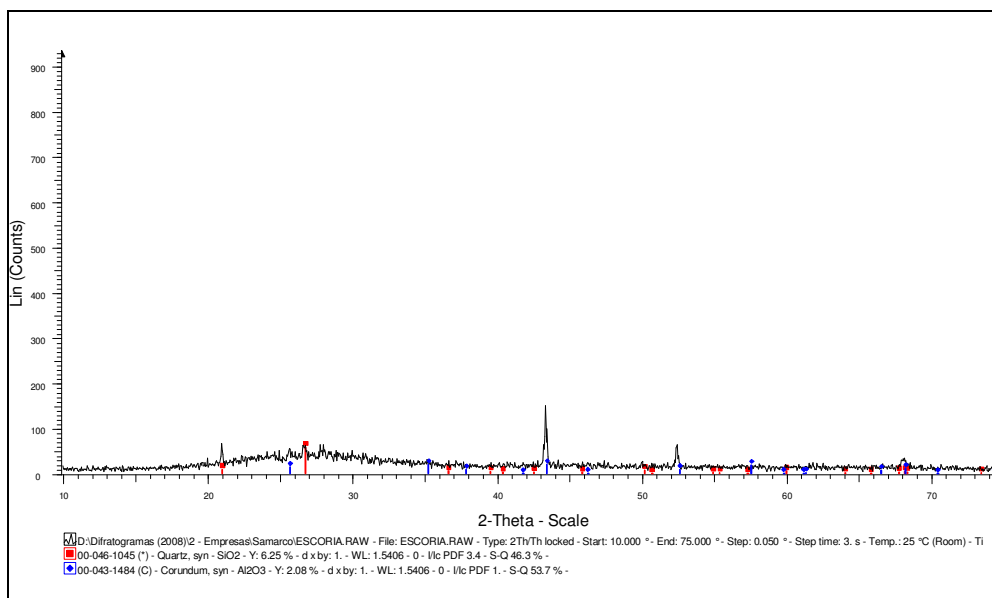


Figura 90 – Difratograma da escória sintética formada no *pot grate*.

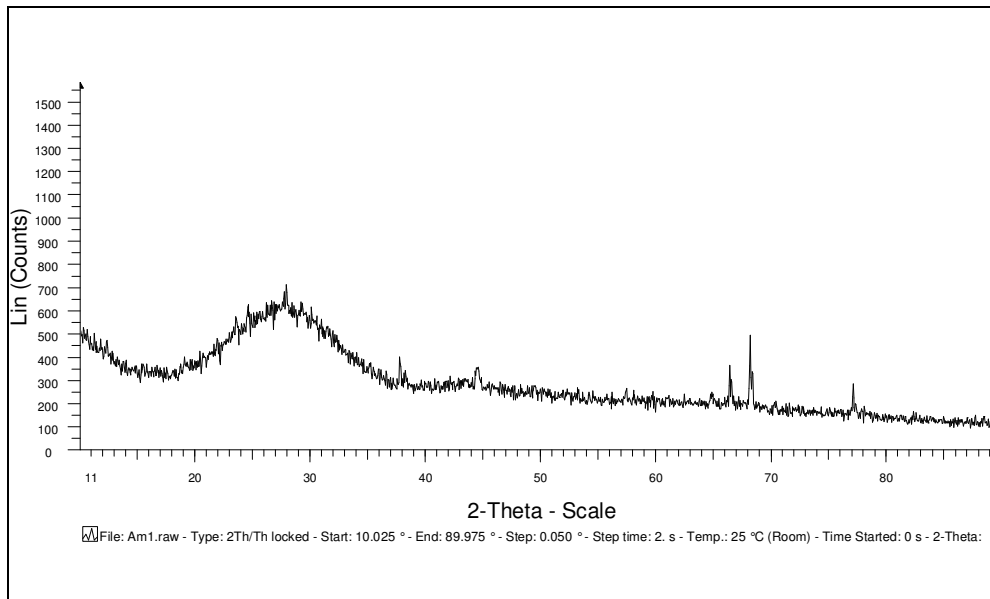


Figura 91 - Difratoograma da escória sintética formada no forno de mufla (40min); resfriamento fora do forno, sem ventilação (20min).

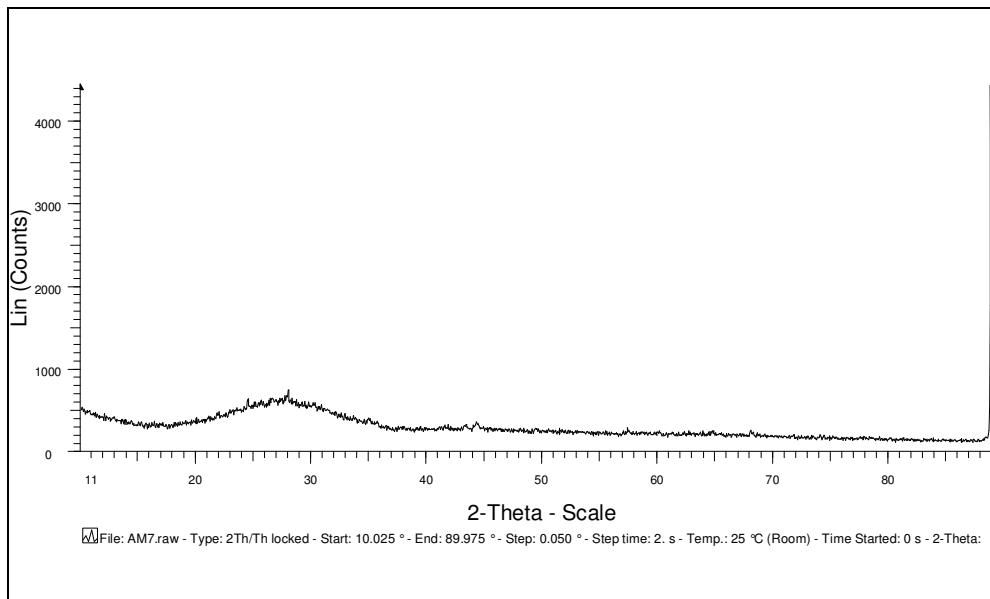


Figura 92 - Difratoograma da escória sintética formada no forno de mufla (40min), resfriamento fora do forno, com ventilação forçada (6min).

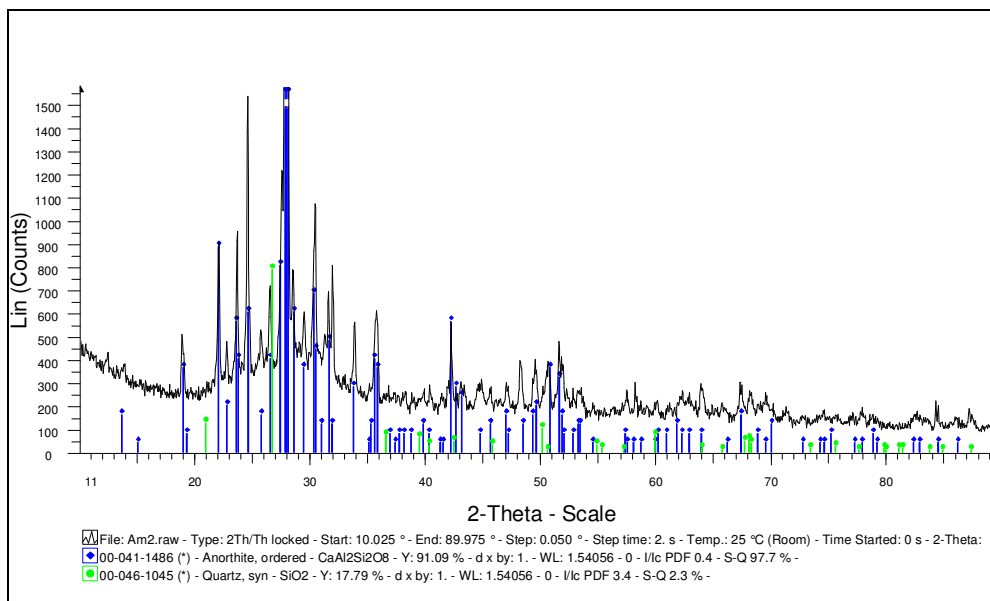


Figura 93 - Difratoograma da escória sintética formada no forno de mufla (40min) resfriamento dentro do forno (20h).

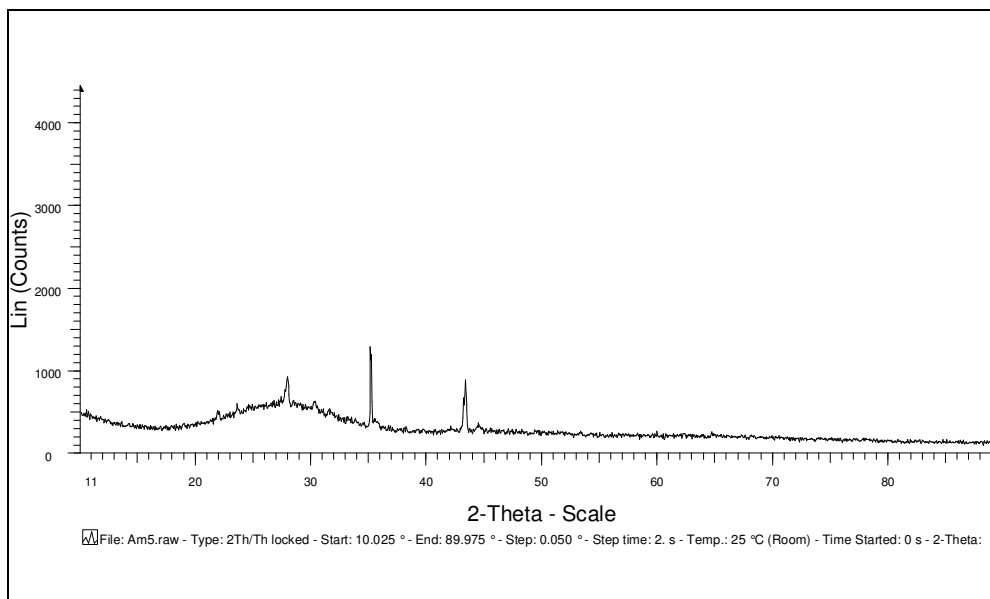


Figura 94 - Difratoograma da escória sintética formada no forno de mufla (120min), resfriamento fora do forno, sem ventilação (20min).

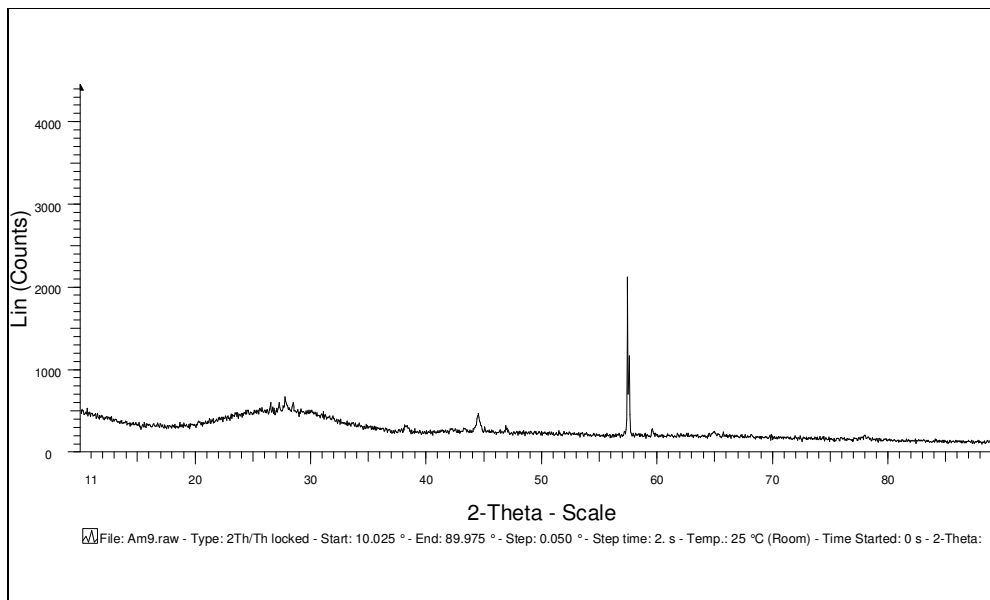


Figura 95 - Difratoograma da escória sintética formada no forno de mufla (120min), resfriamento fora do forno, com ventilação forçada (6min).

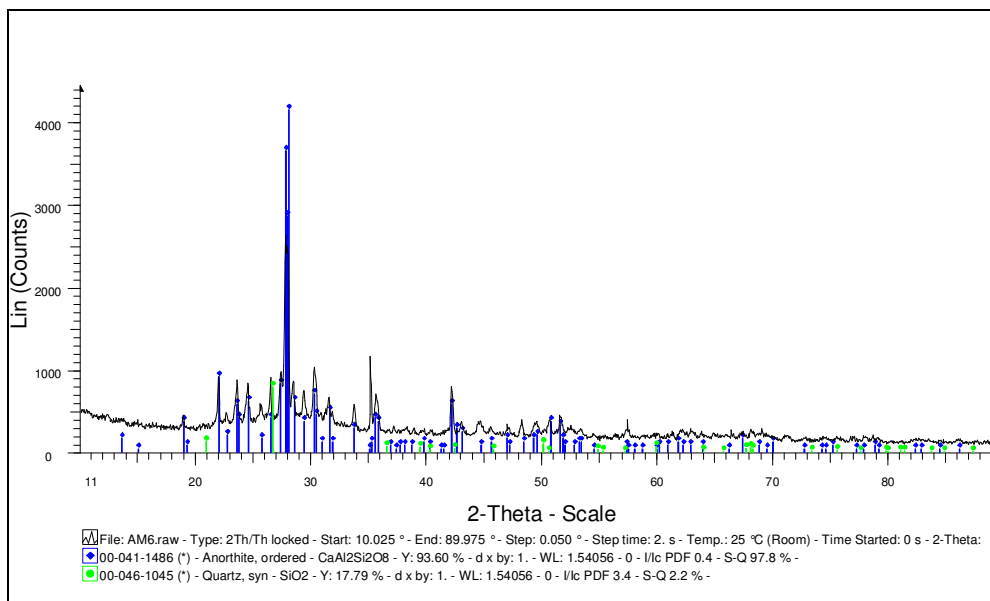


Figura 96 - Difratoograma da escória sintética formada no forno de mufla (120min); resfriamento dentro do forno (20h).

Considerando que na etapa de resfriamento do processo industrial as pelotas ficam submetidas a um tempo médio de cerca de 11 min, pode-se concluir que as escórias das pelotas RD comerciais também deverão apresentar

estruturas amorfas. Portanto, o estudo dos comportamentos dos elementos contaminantes nas fases escorificadas, das pelotas, como o Fósforo, deverão ser feitos sem considerá-los inseridos em estruturas cristalinas.

Finalmente, para verificar a eficiência da seletividade do método de análise química do P, em função da natureza estrutural (amorfas ou cristalinas) das escórias, a Tabela 20 apresenta os resultados obtidos, considerando cada situação de resfriamento a que as escórias sintéticas se submeteram.

Tabela 20 - Análise do Fósforo nas escórias sintéticas.

FÓSFORO %					
# amostra	IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS	Escória (%P)	Resíduo (%P)	Natureza da Estrutura	Eficiência
0	Escória sintética <i>pot grate</i>	1,5	0	amorfa	100
1	40min, resfriamento fora do Forno	1,27	0,153	amorfa	96,314
2	40min, resfriamento fora do Forno com ventilação forçada	1,29	0,101	amorfa	98,418
3	40min, resfriamento dentro do Forno	1,28	0,302	cristalina	85,749
4	120min, resfriamento fora do Forno	1,27	0,07	amorfa	99,228
5	120min, resfriamento fora do Forno com ventilação forçada	1,3	0,01	amorfa	99,985
6	120min, resfriamento dentro do Forno	1,31	0,376	cristalina	78,416

Com base nos resultados da Tabela 20, ficou evidente uma maior eficiência do método analítico quando aplicado às escórias amorfas. Assim, foi possível concluir que o mesmo está apto e em condições de ser utilizado nas pelotas RD comerciais, o que significou, em última análise, estar habilitado para monitorar o P presente em fases oxídicas e escorificadas, tema central das próximas etapas do projeto.

7.3.

Avaliação da Influência do Efeito da Basicidade Binária, Temperatura e Tempo sobre o Comportamento do Fósforo Presente nas Fases Minerais do *Pellet Feed*

Como fundamentação à elaboração de um projeto de experimento para formulação de pelotas para redução direta com auto-fluxação do fósforo, fez-se necessário o entendimento do comportamento cinético da liberação do fósforo das fases mineralógicas do *pellet feed*. Para esse fim o seguinte procedimento foi utilizado:

- Amostras com 10g de *pellet feed* (basicidade binária=0,1) foram aquecidas no forno de mufla (Figura 87) em temperaturas de 900°C, 1150°C e 1350°C, por 10 minutos. Em seguida retirada do forno e resfriada ao ambiente. Outros dois conjuntos de amostra foram submetidos às mesmas temperaturas, mas em tempos de 30 e 60 min.
- Toda a sequência do procedimento anterior foi repetida com duas amostras de *pelled feed*, mas com adições prévias de CaO para se obter basicidades binárias de 0,6 e 0,9.

Todas as amostras obtidas foram posteriormente analisadas quimicamente pelo método de dissolução sequencial de fósforo. O resultados das dissoluções seletivas encontram-se nas

Tabela 21 a Tabela Tabela 23 - Dissolução seletiva das gangas do *pellet feed* com basicidade 0,9 em função da temperatura e do tempo.

Tabela 21 – Dissolução seletiva das gangas do *pellet feed* com basicidade 0,1 em função da temperatura e do tempo.

ANÁLISE QUÍMICA DOS TESTES A BASICIDADE 0.1															
AMOSTRAS	ANÁLISE QUÍMICA					ANÁLISE APÓS EXTRAÇÃO					EFICIÊNCIA DE EXTRAÇÃO				
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P
PF CALCINADO 450°C - 10 MIN	1,00	0,34	0,10	0,03	0,042	0,68	0,13	0,02	0,02	0,021	32,0	61,8	80,0	33,3	50,0
						0,68	0,15	0,02	0,02	0,023	32,0	55,9	80,0	33,3	45,2
PF CALCINADO 900°C - 10 MIN	1,02	0,34	0,10	0,03	0,041	0,66	0,07	0,02	0,02	0,020	35,3	79,4	80,0	33,3	51,2
						0,65	0,08	0,02	0,02	0,020	36,3	76,5	80,0	33,3	51,2
PF CALCINADO 1150°C - 10 MIN	1,01	0,34	0,10	0,03	0,041	0,56	0,28	0,02	0,02	0,009	44,6	17,6	80,0	33,3	78,0
						0,58	0,29	0,02	0,02	0,010	42,6	14,7	80,0	33,3	75,6
PF CALCINADO 1350°C - 10 MIN	1,11	0,36	0,10	0,03	0,042	0,43	0,32	0,02	0,02	0,007	61,3	11,1	80,0	33,3	83,3
						0,42	0,33	0,01	0,01	0,007	62,2	8,3	90,0	60,0	83,7
PF CALCINADO 450°C - 30 MIN	1,01	0,33	0,082	0,020	0,043	0,68	0,12	0,010	0,015	0,022	32,7	63,6	87,8	25,0	48,8
						0,67	0,12	0,010	0,015	0,022	33,7	63,6	87,8	25,0	48,8
PF CALCINADO 900°C - 30 MIN	1,00	0,35	0,12	0,03	0,042	0,70	0,21	0,04	0,03	0,019	30,0	40,0	66,7	0,0	54,8
						0,67	0,18	0,02	0,02	0,019	33,0	48,6	85,0	46,7	56,8
PF CALCINADO 1150°C - 30 MIN	1,02	0,33	0,083	0,020	0,044	0,58	0,29	0,010	0,014	0,008	43,1	12,1	88,0	30,0	81,8
						0,56	0,28	0,010	0,015	0,007	45,1	15,2	88,0	25,0	84,1
PF CALCINADO 1350°C - 30 MIN	1,14	0,37	0,09	0,02	0,043	0,34	0,33	0,01	0,01	0,006	70,2	13,2	93,3	60,0	86,0
						0,39	0,34	0,03	0,03	0,006	65,8	10,5	75,0	0,0	86,0
PF CALCINADO 450°C - 1 HORA	0,99	0,33	0,10	0,03	0,040	0,66	0,09	0,02	0,02	0,021	33,3	72,7	80,0	33,3	47,5
						0,64	0,11	0,02	0,02	0,020	35,4	66,7	80,0	33,3	50,0
PF CALCINADO 900°C - 1 HORA	1,00	0,34	0,10	0,03	0,042	0,65	0,22	0,02	0,02	0,015	35,0	35,3	80,0	33,3	64,3
						0,65	0,23	0,02	0,02	0,016	35,0	32,4	80,0	33,3	61,9
PF CALCINADO 1150°C - 1 HORA	1,00	0,34	0,10	0,03	0,041	0,56	0,30	0,02	0,02	0,007	44,0	11,8	80,0	33,3	82,9
						0,56	0,30	0,02	0,02	0,007	44,0	11,8	80,0	33,3	82,9
PF CALCINADO 1350°C - 1 HORA	1,14	0,38	0,10	0,03	0,041	0,35	0,33	0,01	0,02	0,005	69,3	13,2	90,0	33,3	87,8
						0,34	0,34	0,01	0,02	0,006	70,2	10,5	90,0	33,3	85,4

Tabela 22 - Dissolução seletiva das gangas do *pellet feed* com basicidade 0,6 em função da temperatura e do tempo.

ANÁLISE QUÍMICA DOS TESTES A BASICIDADE 0.6															
AMOSTRAS	ANÁLISE QUÍMICA					ANÁLISE APÓS EXTRAÇÃO					EFICIÊNCIA DE EXTRAÇÃO				
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P
PF CALCINADO 450°C - 10 MIN	0,980	0,320	0,650	0,030	0,044	0,820	0,150	0,005	0,018	0,035	16,327	53,125	99,231	40,000	20,455
PF CALCINADO 900°C - 10 MIN	0,980	0,330	0,650	0,030	0,044	0,680	0,160	0,005	0,017	0,023	30,612	51,515	99,231	43,333	47,727
PF CALCINADO 1150°C - 10 MIN	1,040	0,330	0,670	0,030	0,045	0,550	0,260	0,143	0,020	0,009	47,115	21,212	78,657	33,333	80,000
PF CALCINADO 1350°C - 10 MIN	1,070	0,330	0,670	0,030	0,046	0,190	0,280	0,005	0,011	0,005	82,243	15,152	99,254	63,333	89,130
PF CALCINADO 450°C - 30 MIN	1,020	0,320	0,660	0,030	0,045	0,660	0,100	0,005	0,017	0,023	35,294	68,750	99,242	43,333	48,889
PF CALCINADO 900°C - 30 MIN	1,000	0,330	0,660	0,030	0,044	0,690	0,170	0,008	0,017	0,021	31,000	48,485	98,788	43,333	52,273
PF CALCINADO 1150°C - 30 MIN	1,070	0,330	0,670	0,030	0,046	0,510	0,270	0,145	0,020	0,008	52,336	18,182	78,030	33,333	82,609
PF CALCINADO 1350°C - 30 MIN	1,090	0,330	0,660	0,030	0,046	0,160	0,280	0,005	0,010	0,004	85,321	15,152	99,254	66,667	91,304
PF CALCINADO 450°C - 1 HORA	1,020	0,320	0,650	0,030	0,044	0,680	0,090	0,008	0,017	0,022	33,333	71,875	98,769	43,333	50,000
PF CALCINADO 900°C - 1 HORA	1,010	0,330	0,660	0,030	0,045	0,680	0,180	0,015	0,018	0,020	32,673	45,455	97,727	40,000	55,556
PF CALCINADO 1150°C - 1 HORA	1,050	0,330	0,660	0,030	0,045	0,470	0,270	0,138	0,019	0,008	55,238	18,182	79,091	36,667	82,222
PF CALCINADO 1350°C - 1 HORA	1,080	0,330	0,660	0,030	0,046	0,110	0,300	0,005	0,011	0,004	89,815	9,091	99,242	63,333	91,304

Tabela 23 - Dissolução seletiva das gangas do *pellet feed* com basicidade 0,9 em função da temperatura e do tempo.

ANÁLISE QUÍMICA DOS TESTES A BASICIDADE 0.9															
AMOSTRAS	ANÁLISE QUÍMICA					ANÁLISE APÓS EXTRAÇÃO					EFICIÊNCIA DE EXTRAÇÃO				
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P
PF CALCINADO 450°C - 10 MIN	1,040	0,330	0,920	0,030	0,043	0,710	0,050	0,005	0,016	0,023	0,035	31,7	84,8	99,5	23,3
PF CALCINADO 900°C - 10 MIN	1,020	0,330	0,930	0,030	0,045	0,690	0,170	0,005	0,016	0,023	0,023	32,4	48,5	99,5	23,3
PF CALCINADO 1150°C - 10 MIN	1,050	0,340	0,950	0,030	0,045	0,550	0,270	0,220	0,020	0,011	0,009	47,6	20,6	76,8	63,3
PF CALCINADO 1350°C - 10 MIN	1,000	0,330	0,930	0,030	0,044	0,180	0,280	0,010	0,011	0,007	0,005	82,0	15,2	98,9	76,7
PF CALCINADO 450°C - 30 MIN	1,030	0,330	0,920	0,030	0,044	0,700	0,050	0,005	0,015	0,024	0,023	32,0	84,8	99,5	20,0
PF CALCINADO 900°C - 30 MIN	1,020	0,330	0,930	0,030	0,045	0,680	0,170	0,005	0,016	0,022	0,021	33,3	48,5	99,5	26,7
PF CALCINADO 1150°C - 30 MIN	1,040	0,340	0,930	0,030	0,045	0,560	0,270	0,250	0,021	0,012	0,008	46,2	20,6	73,1	60,0
PF CALCINADO 1350°C - 30 MIN	1,000	0,330	0,940	0,030	0,044	0,170	0,280	0,010	0,011	0,007	0,004	83,0	15,2	98,9	76,7
PF CALCINADO 450°C - 1 HORA	1,030	0,330	0,930	0,030	0,044	0,700	0,060	0,005	0,015	0,024	0,022	32,0	81,8	99,5	20,0
PF CALCINADO 900°C - 1 HORA	1,030	0,330	0,920	0,030	0,044	0,680	0,180	0,005	0,016	0,021	0,020	34,0	45,5	99,5	30,0
PF CALCINADO 1150°C - 1 HORA	1,050	0,340	0,930	0,030	0,045	0,560	0,270	0,250	0,021	0,012	0,008	46,7	20,6	73,1	60,0
PF CALCINADO 1350°C - 1 HORA	0,990	0,330	0,930	0,030	0,045	0,160	0,280	0,006	0,012	0,006	0,004	83,8	15,2	99,4	80,0

7.3.1.

Análise dos Resultados da Influência do Efeito da Basicidade

Binária, Temperatura e Tempo sobre o Comportamento do Fósforo Presente nas Fases Minerais do *Pellet Feed*

As superfícies de respostas apresentadas nas Figura 97 a Figura 99 confirmam que a liberação do fósforo aumenta com a elevação da temperatura. Apenas um discreto aumento da liberação do fósforo é observado com o aumento da basicidade binária a partir de 1150 °C.

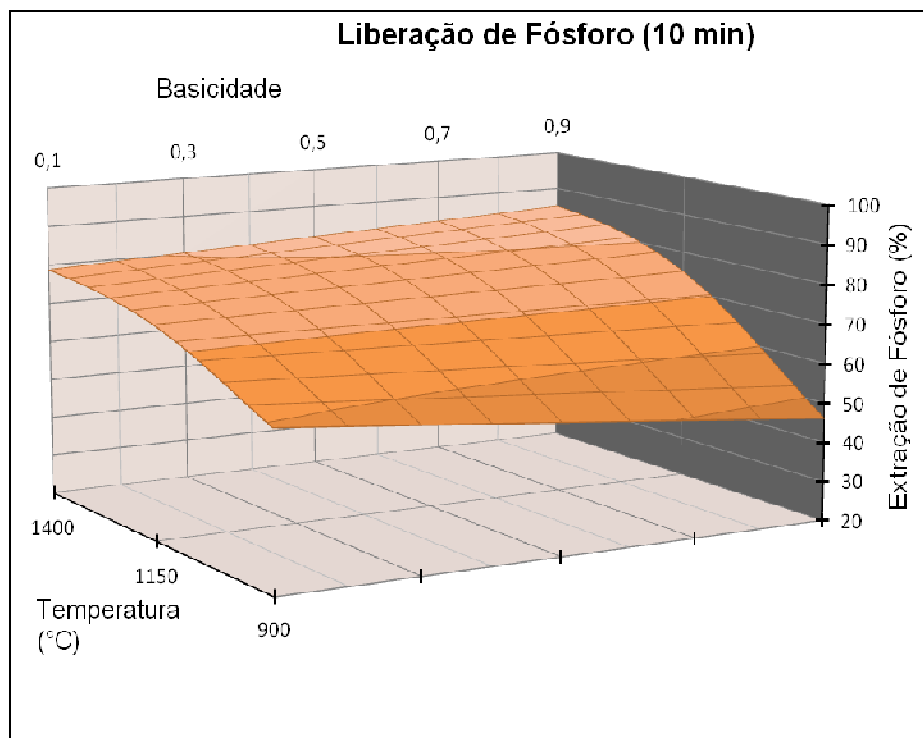


Figura 97 – Superfície de resposta para a liberação do fósforo do *pellet feed* em função da temperatura e basicidade para tempo igual 10 min.

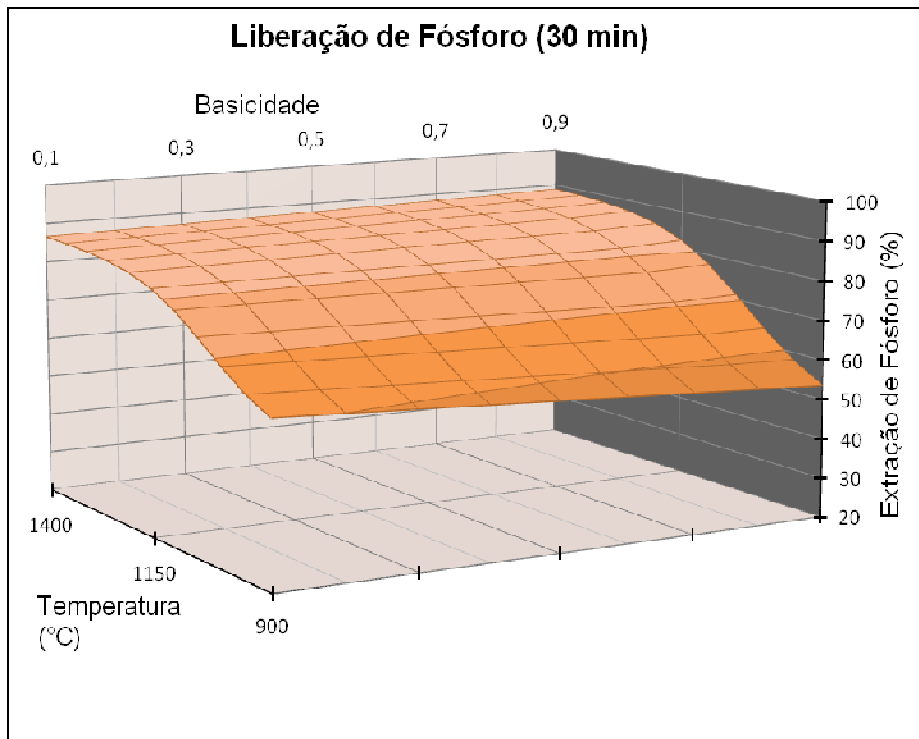


Figura 98 – Superfície de resposta para a liberação do fósforo do *pellet feed* em função da temperatura e basicidade para tempo igual 30 min.

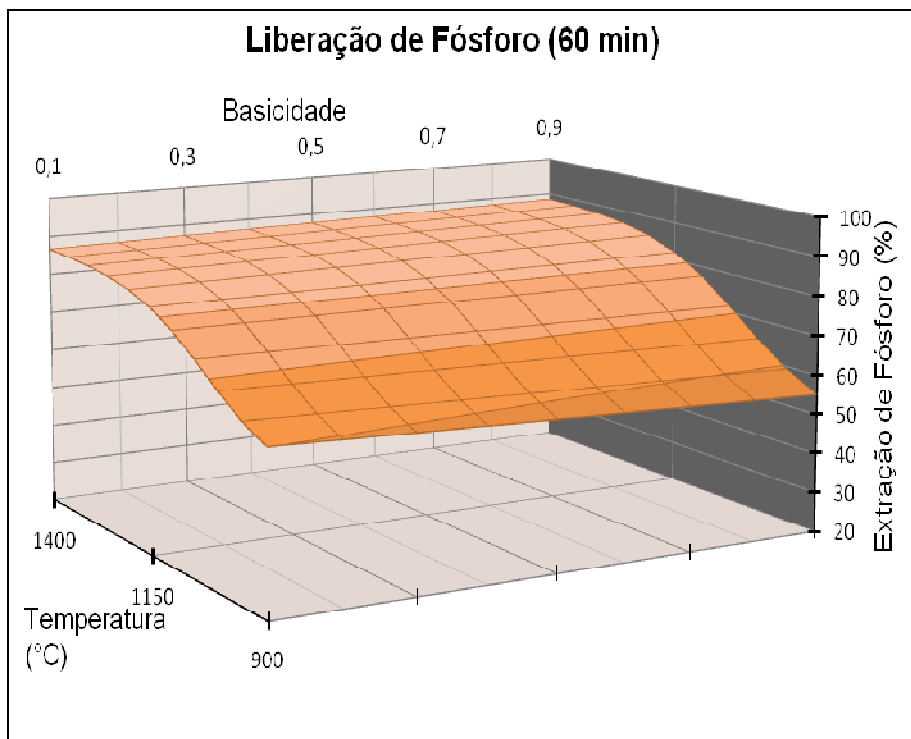


Figura 99 - Superfície de resposta para a liberação do fósforo do *pellet feed* em função da temperatura e basicidade para tempo igual 60 min.

7.3.2.

Modelamento Cinético da Decomposição Térmica das Fases Minerais Portadora do Fósforo no *Pellet Feed*

Para modelamento cinético da liberação do fósforo das fases mineralógicas do minério de ferro foi proposta uma equação cinética de primeira ordem. Supondo que o processo controlador seja a decomposição térmica e a liberação do fósforo presente no minério ($PX_{(goethita)}$) vem (equação 55):

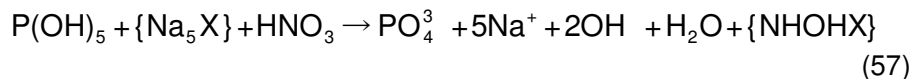
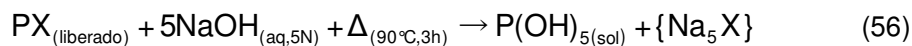


Onde,

$PX_{(goethita)}$ simboliza a forma química do fósforo no minério (insolúvel ao método),

Y os compostos que segregam do minério durante o aquecimento.

A liberação química do fósforo está representada pelas equações 56 e 57:



Todos os dados experimentais da análise química do fósforo liberado, conforme as Figura 100 a Figura 102, foram ajustados pela equação 58 em função do tempo (t).

$$[PX_{(liberado)}]_t = A(1 - e^{-Kt}) \quad (58)$$

Analisando as curvas das Figura 100 a Figura 102 observa-se um aumento da liberação do fósforo com a elevação da temperatura nos primeiros 10 minutos. Após esse tempo, numa mesma temperatura, a liberação do fósforo torna-se constante independente da variação do tempo.

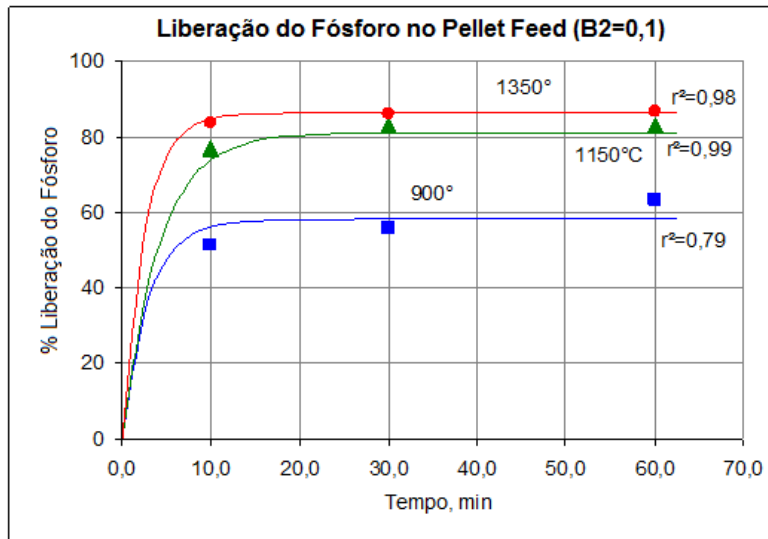


Figura 100 – Modelos ajustados a partir de dados experimentais para a liberação do fósforo do *pellet feed* para B2 = 0,1

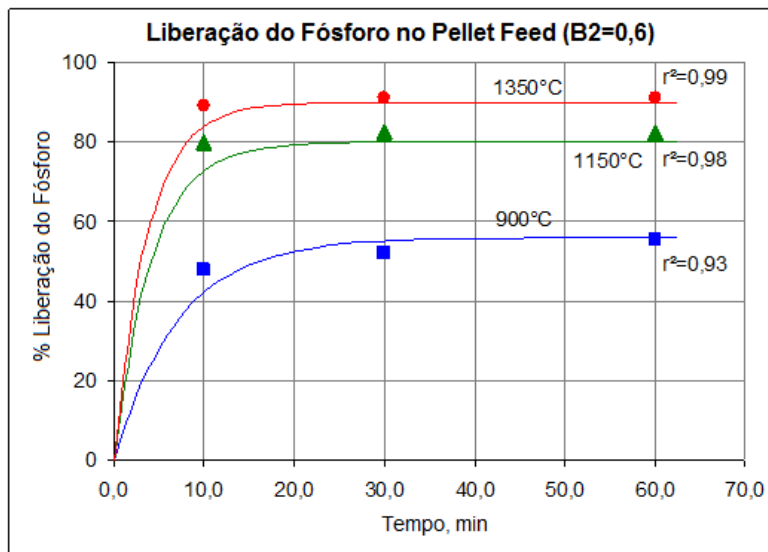


Figura 101 - Modelos ajustados a partir de dados experimentais para a liberação do fósforo do *pellet feed* para B2 = 0,6.

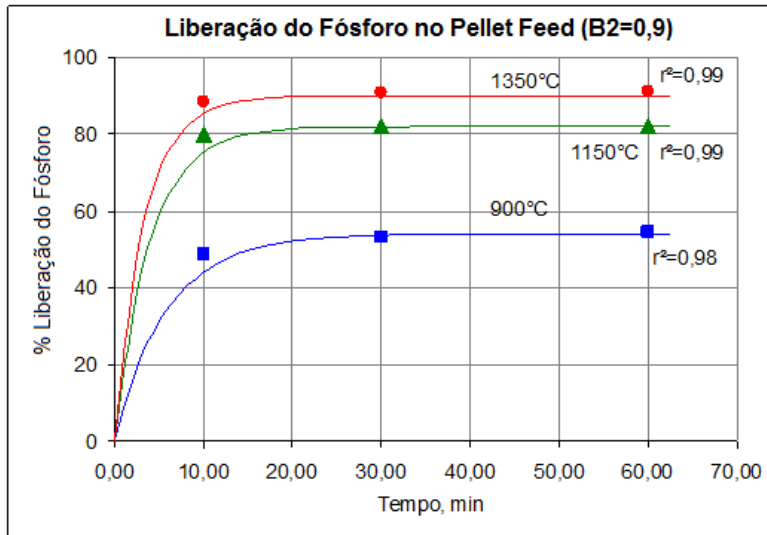


Figura 102 – Modelos ajustados a partir de dados experimentais para a liberação do fósforo do *pellet feed* para B2 = 0,9.

Os parâmetros A e k da equação 58 são constantes cujos valores ajustam os pontos experimentais obtidos.

Supondo uma velocidade reacional para a liberação do fósforo, como de primeira ordem com respeito ao reagente do fósforo denominado $PX_{(goethita)}$, utilizou-se o formalismo cinético da equação 59.

$$-r_{(PX_{(goethita)})} = k[PX_{liberado} - A] = Ake^{-Kt} \quad (59)$$

Na equação 59 $-r_{(PX_{(goethita)})}$ representa a velocidade decomposição térmica e liberação do fósforo na forma $PX_{liberado}$ em moles por minuto e K é a constante cinética em min^{-1} expressa segundo equação 60 (Equação de Arrhenius).

$$k = k_0 e^{-(E_{aA} / RT)} \quad (60)$$

Sendo assim, considerando o modelo de primeira ordem (equação 59) tem-se a equação 60:

$$\frac{dPX_{Liberado}}{dt} = kPX_{Liberado} ; \ln\left(\frac{P_t}{P_0}\right) = k\Delta t \quad (60)$$

Os valores de k são obtidos dos dados experimentais, aplicando a equação 61.

$$k = \frac{\ln\left(\frac{P_t}{P_0}\right)}{\Delta t} \quad (61)$$

Rearranjando a equação de Arrhenius obtém-se a equação 62.

$$\ln k = \ln k_0 - \left(\frac{E_A}{R}\right) \frac{1}{T} \quad (62)$$

As energias de ativação para cada experimento com distintas basicidades podem-se calculadas através da aplicação das equações 61 e 62. Com auxílio das Figura 103 a Figura 105.

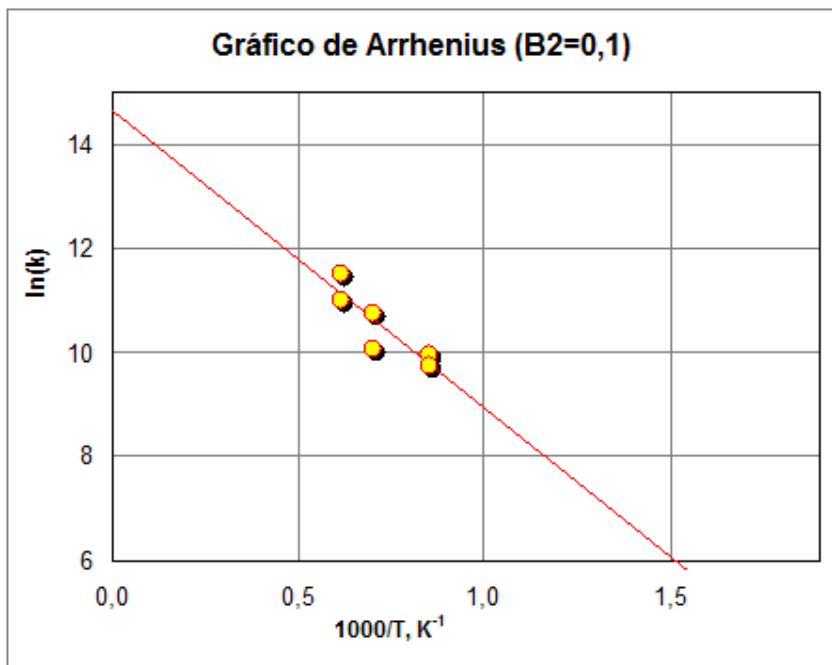


Figura 103 – Gráfico de Arrhenius Lnk pela recíproca da temperatura.

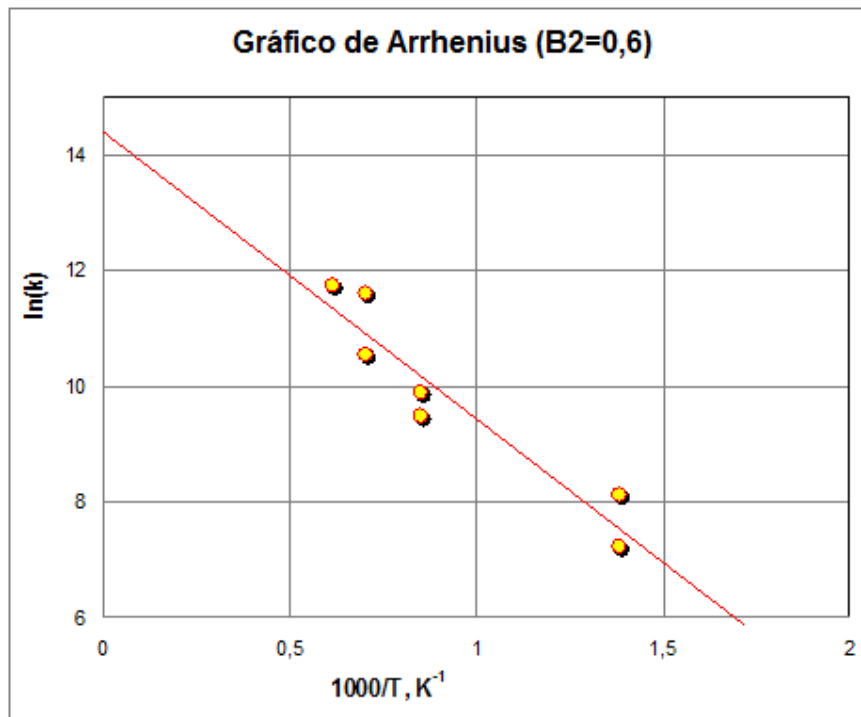


Figura 104 - Gráfico de Arrhenius Lnk pela recíproca da temperatura.

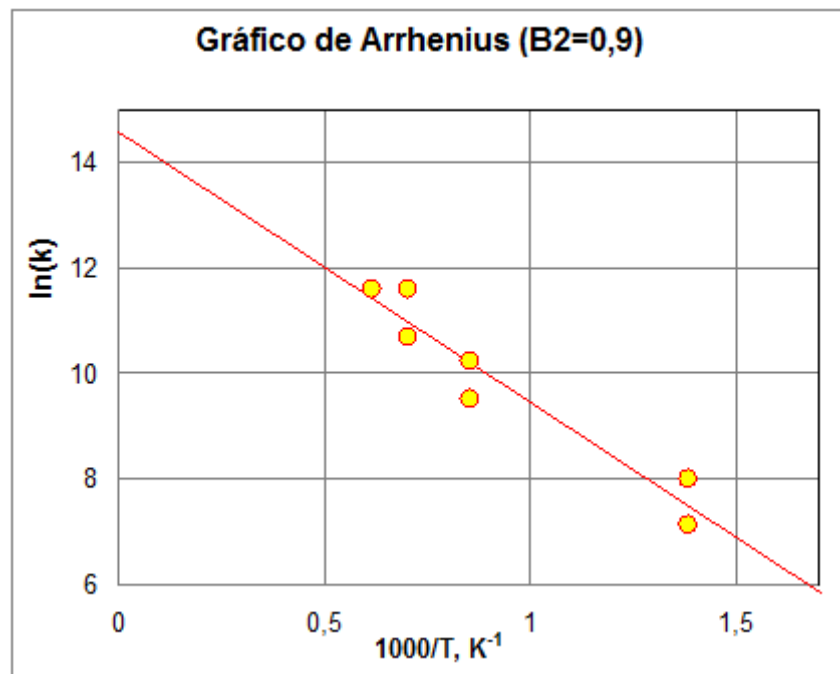


Figura 105 – Gráfico de Arrhenius Lnk pela recíproca da temperatura.

Os resultados do coeficiente de correlação linear (Tabela 24) para cada experimento confirmam que os modelos são lineares e portando a suposição de sistema reacionário de primeira ordem para liberação do fósforo.

Tabela 24 - Resultado do coeficiente de correlação linear e da energia de ativação.

	B ₂ =0,1	B ₂ =0,6	B ₂ =0,9
R ² (%)	88,00	94,72	96,08
E _A (kJ/mol)	47,44	41,17	42,55

A Figura 106 apresenta a forte dependência das velocidades iniciais da liberação do fósforo com a temperatura do experimento. Sendo que as velocidades iniciais (t=0min) são expressas segundo a equação 63:

$$-r_{PX(a)}|_{t=0} = +r_{PX(liberado)}|_{t=0} = A * k = -r_0$$

(63)

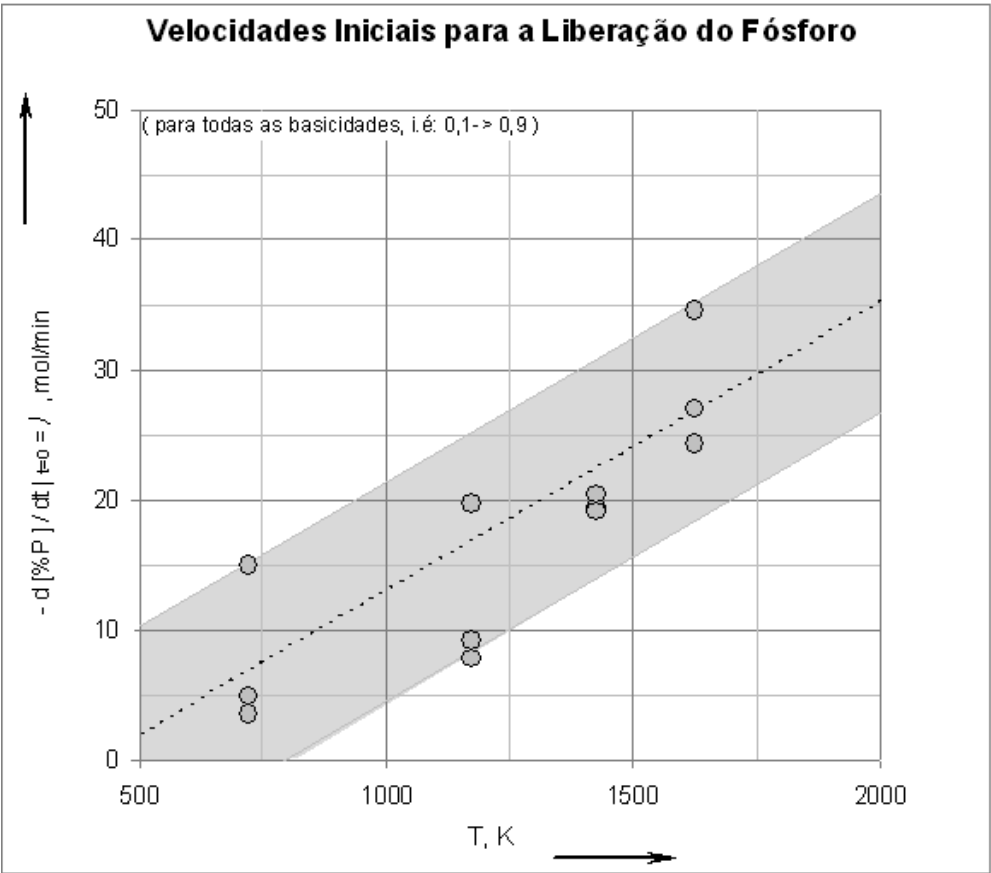


Figura 106 – Influência da temperatura sobre as velocidades iniciais para a liberação do fósforo.

A Figura 107 representa a influência da basicidade binária sobre a energia de ativação da liberação do fósforo. Para basicidade menores a energia de ativação aparente calculada é a mais alta decrescendo com seu aumento ($B_2 = 0,6$ e $0,9$). O comportamento é assintótico, com saturação em cerca de 40 kJ/mol. Os valores de energia de ativação aparente são característicos de mecanismo difusionais.

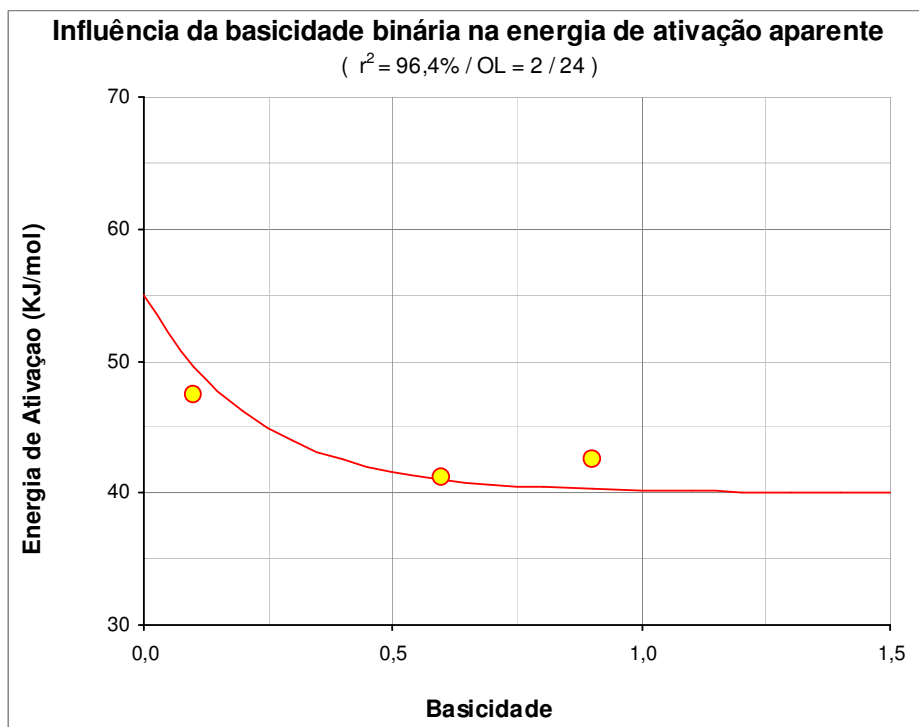


Figura 107 – Influência da basicidade binária sobre a energia de ativação aparente para a liberação do fósforo.

7.4.

Avaliação da Influência da Temperatura de Endurecimento, Tempo de Residência e Basicidade Binária sobre a Migração do Fósforo para os Compostos Escorificados da Pelota

7.4.1.

Delineamento do Projeto de Experimento

Para avaliação da influência das principais variáveis do processo de endurecimento na auto-fluxação do fósforo, em pelotas para redução direta, foi elaborado o projeto de experimento fatorial como descrito nas Tabela 25 e

Tabela 26, cujo objetivo foi avaliar o efeito da temperatura, tempo de exposição e composição química na formação das fases escorificadas portadoras de fósforo:

Tabela 25 – Variáveis e níveis para projeto de experimento.

Variável	Código	Níveis	
		Mínimo	Máximo
Temperatura	a	1 300 °C	1 380 °C
Basicidade	b	0,1	1,0
Tempo	c	6,80 min	10,23 min

Tabela 26 – Planejamento de experimento interações entre variáveis.

Experiências	Temperatura (°C)	Basicidade	Tempo (min)	Código
1	1300	0,1	6,80	1 (I)
2	1380	1,0	6,80	4 (ab)
3	1300	1,0	6,80	3 (b)
4	1380	0,1	10,23	6 (ac)
5	1300	1,0	10,23	7 (bc)
6	1340	0,5	8,53	9+10 (i)
7	1300	0,1	10,23	5 (c)
8	1380	1,0	10,23	8 (abc)
9	1380	0,1	6,80	2 (a)

A basicidade 0,1 significa pelotas sem adição de calcário à mistura, os tempos de exposições de 6,80 e 10,23 minutos são os tempos de residência das pelotas a temperatura máxima de queima, reais em um processo industrial como o do forno de endurecimento 03 da Samarco Mineração. As temperaturas, 1300°C a 1380°C, correspondem aos valores limites, mínimo e máximo possíveis, no processo industrial.

- As pelotas foram produzidas a partir *pellet feed* padrão para produção de pelotas do tipo redução direta, cujo teor de fósforo deve estar na ordem de 0,040%. Adicionou-se à mistura a ser pelotada aglomerante orgânico, carvão antracito e calcário para correção da basicidade, conforme Tabela 27Tabela 28. As pelotas cruas foram produzidas em disco piloto de pelotamento e realizar a queima no forno piloto do *pot grate* (Figura 45).

Tabela 27 – Composição dos insumos para produção das pelotas queimadas.

Composição química dos insumos (%)										
Pellet Feed										
Fe _T	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	PPC	P			
67,07	1,02	0,94	0,32	0,09	0,03	2,60	0,04			
Calcário										
SiO ₂		CaO		MgO		P		PPC		
5,00		50,00		3,00		0,01		40,00		
Antracito										
Análises Imediatas			Análise química das cinzas							
C.F.	M.V.	Cinzas	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P	R ₂ O ₃	
74,00	10,00	16,00	5,00	48,00	29,00	4,00	1,50	0,02	36,00	
Pelota Crua										
H ₂ O	Fe _T	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P	PPC	B2	C
8,93	66,14	1,01	0,99	0,35	0,09	0,03	0,04	3,76	0,10	1,00
8,44	65,60	1,00	1,01	0,35	0,51	0,06	0,04	4,08	0,50	1,00
8,04	64,89	0,99	1,04	0,35	1,04	0,09	0,04	4,48	1,00	1,00

Tabela 28 – Quantidade de insumos para a produção das pelotas.

Consumo de Insumos			
Descrição	Testes 01,04 07 e 09	Testes 06 e 10	Testes 02,03 05 e 08
	B2= 0,1	B2= 0,5	B2= 1,0
CALCÁRIO (kg/tms)	0,00	9,07	20,90
CARVÃO (kg/tms)	15,00	15,00	15,00
AGLOMERANTE ORGÂNICO (kg/tms)	0,38	0,38	0,38

- Aplicou-se o procedimento de dissolução sequencial para determinar a proporção de fases portadoras de fósforo solubilizadas.
- A confiança estatística dos resultados foi estabelecida como 97,5%
- Na Tabela 29 encontram-se os resultados da liberação do fósforo das pelotas produzidas em cada um dos experimentos, por camada do *pot grate*.
- No anexo C encontram-se os perfis térmicos estabelecidos para cada experimento.

Tabela 29 – Resultados do projeto de experimento.

RESULTADOS DO PROJETO DE EXPERIMENTOS																
Amstr	Análise Química					Análise após Extração					Eficiência da Extração					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P	
01 C.Sup	1,1	0,4	0,11	0,03	0,042	0,5	0,34	0,02	0,02	0,012	54,5	15	81,8	33,3	71,4	
						0,51	0,34	0,02	0,02	0,013	53,6	15	81,8	33,3	69	
1 C.Intr	1,11	0,4	0,11	0,03	0,044	0,51	0,35	0,02	0,02	0,014	54,1	12,5	81,8	33,3	68,2	
						0,53	0,33	0,02	0,02	0,012	52,3	17,5	81,8	33,3	72,7	
1 C.Inf	1,1	0,39	0,11	0,03	0,043	0,56	0,32	0,02	0,02	0,013	49,1	17,9	81,8	33,3	69,8	
						0,55	0,33	0,02	0,02	0,013	50	15,4	81,8	33,3	69,8	
02 C.Sup	1,21	0,41	0,99	0,12	0,046	0,2	0,36	0,05	0,06	0,008	83,5	12,2	94,9	50	82,6	
						0,18	0,36	0,05	0,06	0,009	85,1	12,2	94,9	50	80,4	
2 C.Intr	1,22	0,41	1,01	0,12	0,045	0,2	0,35	0,05	0,06	0,009	83,6	14,6	95	50	80	
						0,23	0,36	0,05	0,06	0,007	81,1	12,2	95	50	84,4	
2 C.Inf	1,21	0,41	1,01	0,12	0,045	0,37	0,34	0,1	0,07	0,011	69,4	17,1	90,1	41,7	75,6	
						0,39	0,34	0,11	0,07	0,011	67,8	17,1	89,1	41,7	75,6	
03 C.Sup	1,22	0,4	1,02	0,13	0,044	0,24	0,35	0,09	0,08	0,01	80,3	12,5	91,2	38,5	77,3	
						0,21	0,34	0,09	0,08	0,008	82,8	15	91,2	38,5	81,8	
3 C.Intr	1,23	0,41	1,01	0,12	0,046	0,26	0,35	0,08	0,07	0,008	78,9	14,6	92,1	41,7	82,6	
						0,28	0,35	0,08	0,07	0,007	77,2	14,6	92,1	41,7	84,8	
3 C.Inf	1,22	0,41	1,01	0,13	0,044	0,42	0,32	0,1	0,07	0,01	65,6	22	90,1	46,2	77,3	
						0,45	0,32	0,11	0,07	0,01	63,1	22	89,1	46,2	77,3	
04 C.Sup	1,1	0,4	0,11	0,03	0,041	0,33	0,36	0,02	0,02	0,008	70	10	81,8	33,3	80,5	
						0,34	0,35	0,02	0,02	0,01	69,1	12,5	81,8	33,3	75,6	
4 C.Intr	1,11	0,4	0,11	0,03	0,043	0,35	0,36	0,02	0,02	0,01	68,5	10	81,8	33,3	76,7	
						0,37	0,35	0,02	0,02	0,011	66,7	12,5	81,8	33,3	74,4	
4 C.Inf	1,1	0,39	0,11	0,03	0,043	0,43	0,35	0,02	0,02	0,009	60,9	10,3	81,8	33,3	79,1	
						0,4	0,35	0,02	0,02	0,01	63,6	10,3	81,8	33,3	76,7	
05 C.Sup	1,18	0,39	1,01	0,12	0,043	0,15	0,34	0,05	0,07	0,01	87,3	12,8	95	41,7	76,7	
						0,17	0,34	0,05	0,07	0,009	85,6	12,8	95	41,7	79,1	
5 C.Intr	1,19	0,39	1,02	0,12	0,045	0,18	0,35	0,06	0,08	0,009	84,9	10,3	94,1	33,3	80	
						0,21	0,34	0,06	0,07	0,008	82,4	12,8	94,1	41,7	82,2	
05 C.Inf	1,21	0,4	0,98	0,12	0,046	0,24	0,35	0,06	0,07	0,008	80,2	12,5	93,9	41,7	82,6	
						0,22	0,35	0,06	0,07	0,009	81,8	12,5	93,9	41,7	80,4	

Continuação Tabela 29

Amstr	RESULTADOS DO PROJETO DE EXPERIMENTOS														
	Análise Química					Análise após Extração					Eficiência da Extração				
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P
06 C.Sup	1,22	0,39	0,52	0,07	0,043	0,29	0,34	0,04	0,04	0,008	76,2	12,8	92,3	42,9	81,4
6						0,32	0,34	0,04	0,04	0,01	73,8	12,8	92,3	42,9	76,7
C.Intr	1,22	0,4	0,52	0,07	0,045	0,34	0,33	0,04	0,04	0,008	72,1	17,5	92,3	42,9	82,2
6						0,36	0,34	0,04	0,04	0,009	70,5	15	92,3	42,9	80
C.Inf	1,25	0,39	0,52	0,07	0,045	0,41	0,34	0,05	0,04	0,01	67,2	12,8	90,4	42,9	77,8
						0,44	0,34	0,05	0,04	0,009	64,8	12,8	90,4	42,9	80
07 C.Sup	1,09	0,38	0,11	0,03	0,042	0,48	0,33	0,02	0,02	0,013	56	13,2	81,8	33,3	69
						0,46	0,33	0,02	0,02	0,012	57,8	13,2	81,8	33,3	71,4
07 C.Intr	1,08	0,39	0,11	0,03	0,044	0,48	0,33	0,02	0,02	0,013	55,6	15,4	81,8	33,3	70,5
7						0,45	0,34	0,02	0,02	0,012	58,3	12,8	81,8	33,3	72,7
C.Inf	1,11	0,38	0,13	0,03	0,044	0,42	0,35	0,02	0,02	0,011	62,2	7,9	84,6	33,3	75
						0,42	0,33	0,02	0,02	0,011	62,2	13,2	84,6	33,3	75
08 C.Sup	1,18	0,39	1,04	0,13	0,045	0,14	0,35	0,04	0,07	0,007	88,1	10,3	96,2	46,2	84,4
8						0,11	0,35	0,04	0,07	0,007	90,7	10,3	96,2	46,2	84,4
C.Intr	1,2	0,39	1,02	0,12	0,046	0,15	0,35	0,04	0,07	0,008	87,5	10,3	96,1	41,7	82,6
8						0,18	0,34	0,04	0,07	0,006	85	12,8	96,1	41,7	87
C.Inf	1,18	0,4	1	0,12	0,045	0,2	0,34	0,06	0,07	0,007	83,1	15	94	41,7	84,4
						0,21	0,35	0,05	0,07	0,008	82,2	12,5	95	41,7	82,2
09 C.Sup	1,08	0,38	0,11	0,03	0,043	0,35	0,35	0,02	0,02	0,013	67,6	7,9	81,8	33,3	69,8
9						0,35	0,34	0,02	0,02	0,011	67,6	10,5	81,8	33,3	74,4
C.Intr	1,08	0,39	0,11	0,03	0,043	0,41	0,34	0,02	0,02	0,011	62	12,8	81,8	33,3	74,4
9						0,4	0,34	0,02	0,02	0,012	63	12,8	81,8	33,3	72,1
C.Inf	1,09	0,39	0,13	0,04	0,042	0,48	0,34	0,03	0,02	0,013	56	12,8	76,9	50	69
						0,44	0,33	0,03	0,02	0,011	59,6	15,4	76,9	50	73,8
10 C.Sup	1,23	0,38	0,52	0,07	0,043	0,29	0,33	0,03	0,04	0,009	76,4	13,2	94,2	42,9	79,1
10						0,32	0,33	0,03	0,04	0,009	74	13,2	94,2	42,9	79,1
C.Intr	1,22	0,4	0,51	0,07	0,044	0,35	0,33	0,04	0,04	0,011	71,3	17,5	92,2	42,9	75
10						0,39	0,34	0,04	0,04	0,008	68	15	92,2	42,9	81,8
C.Inf	1,23	0,4	0,51	0,07	0,044	0,43	0,33	0,05	0,04	0,01	65	17,5	90,2	42,9	77,3
						0,46	0,34	0,05	0,04	0,009	62,6	15	90,2	42,9	79,5

7.4.2.

Análise dos Resultados do Projeto de Experimento

As influências das variáveis: temperatura, basicidade binária e tempo de residência sobre a liberação do fósforo das fases minerais, obtida em cada uma das camadas do *pot grate*, são mostradas através das superfícies de respostas apresentadas na Figura 108. Conforme análise estatística apresentada no Anexo D as variáveis significativas foram temperatura e a interação temperatura e basicidade.

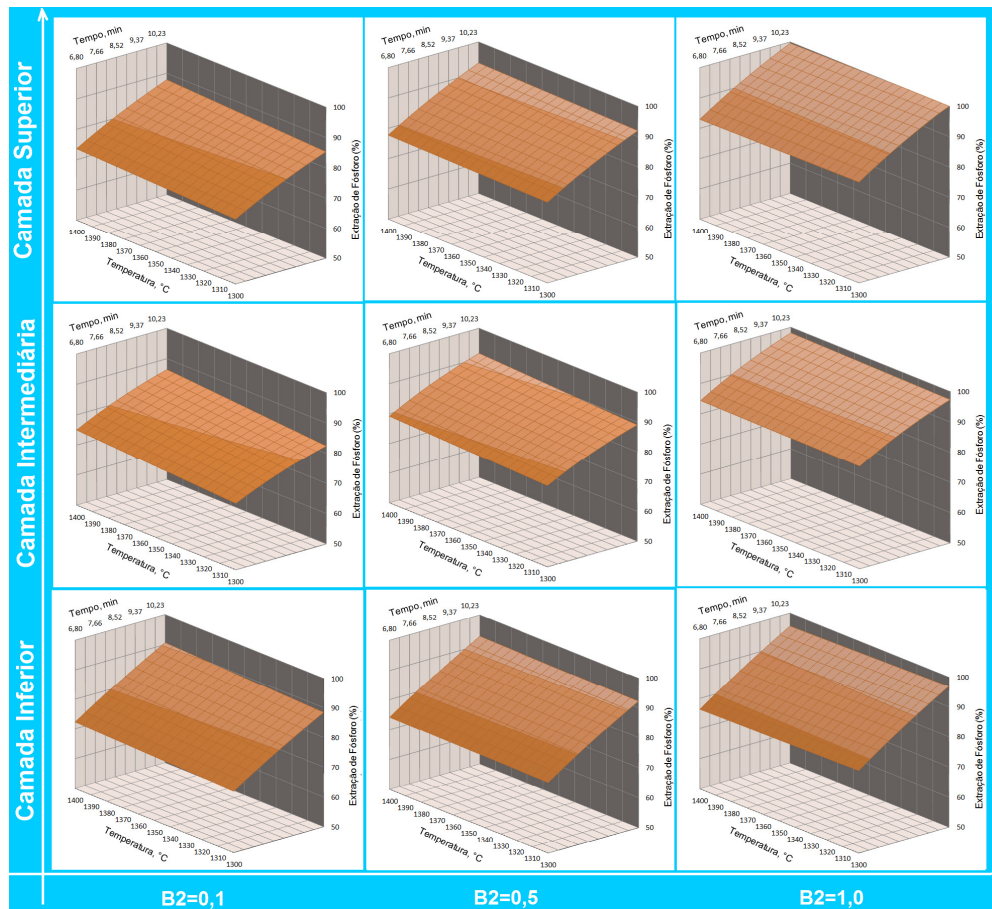


Figura 108 - Superfícies de respostas do experimento fatorial. As tabelas dos dados simulados encontram-se no Anexo E.

A equação 64 é a expressão estatística geral obtida através da análise do experimento fatorial para as superfícies de respostas. As equações 65 a 67 são as expressões para obtenção dos parâmetros: $E_{P(0)}$, ΔT e t^* para as equações quadráticas. A Tabela 30 apresenta os valores das constantes: P_0 , a , b , c e d obtidos através ajuste dos dados experimentais.

$$\frac{E_P}{\sqrt{t^*}} - bt^* = E_{P(0)} + a \frac{T}{\Delta T} + (c + d \frac{T - T_{\min}}{\Delta T})B \quad (64)$$

$$E_{P(0)} = P_0 - a \frac{T_{\min}}{\Delta T} \quad (65)$$

$$\Delta T = T_{\max} - T_{\min} \quad (66)$$

$$t^* = \frac{t}{t_{\max}} \quad (67)$$

Tabela 30 – Parâmetros ajustados a partir dos dados experimentais para as equações quadráticas, conforme tabelas no Anexo F.

Camada	Parâmetros das Equações								
	P _o	a	b	c	d	t _{min}	t _{max}	T _{min}	T _{MAX}
Superior	93,56	2,28	-11,15	16,24	-2,79	6,80	10,23	1300	1380
Intermediária	99,31	3,44	-19,40	16,24	-2,79	6,80	10,23	1300	1380
Inferior	85,39	2,04	0,27	9,21	-2,92	6,80	10,23	1300	1380

A influência das variáveis do processo de endurecimento das pelotas para redução direta: temperatura, basicidade binária e tempo de residência é significativa para liberações do fósforo entre 60 e 90%, conforme Figura 109. Para valores inferiores a 60% a liberação ocorre por efeitos térmicos. Essa mesma Figura demonstra ainda a aleatoriedade dos erros nos resultados experimentais, confirmando a viabilidade estatística das inferências do experimento fatorial. Este erro, medido entre os valores observados e os modelados, valeram 5,92%, conforme reportado no Anexo G.

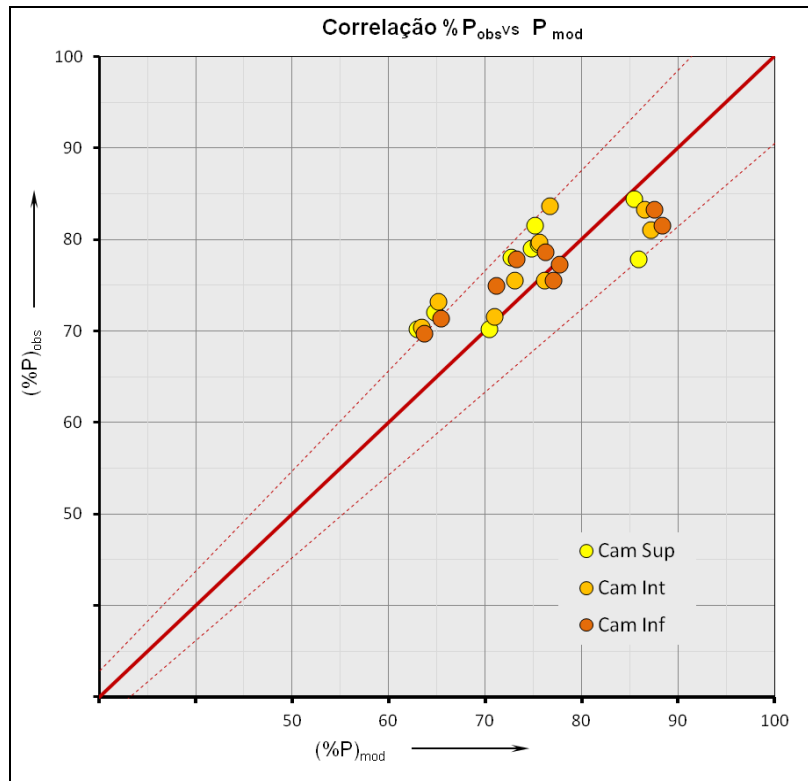


Figura 109 – Correlação estatística entre os dados de liberação do fósforo experimental versus modelado.

As superfícies de respostas das camadas superior, intermediária e inferior se sobrepõem no espaço conforme comprovado pela linearidade entre as constantes das equações quadráticas, Figura 110, assim é possível fazer inferências sobre o comportamento do fósforo em uma camada conhecendo os resultados de qualquer uma das demais camadas. A equação 65 é a expressão para o cálculo $P_{0(\text{Normalizado})}$.

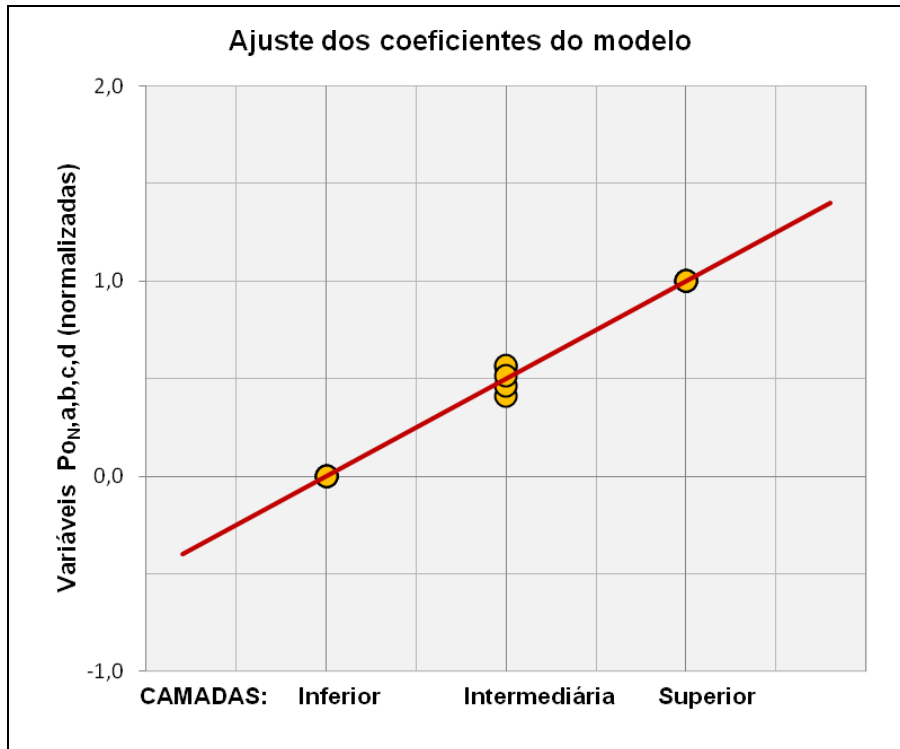


Figura 110 – Correlação entre as constantes das equações quadráticas das superfícies de respostas das camadas inferior, intermediária e superior.

$$P_{0(\text{Normalizado})} = \frac{P_{0,i} - P_{\min}}{P_{\text{MAX}} - P_{\min}} \quad (68)$$

As Figura 111 a Figura 119 são nomógrafos obtidos através das superfícies de respostas. Por meio desses ábacos é possível determinar para uma dada liberação de fósforo quais são os ajustes de processo, temperatura e tempo de residência, necessários para obtê-la em uma determinada basicidade. As curvas apresentadas nessas figuras correspondem as isopletras que são validadas por pontos experimentais. Variações significativas na liberação do fósforo em função dos parâmetros de processo são verificadas para basicidade de 0,1 e 0,5 para todas as camadas. Nos casos da basicidade igual a 1,0 não há variação significativa da liberação do fósforo em função do ajuste das variáveis de processo, porém a liberação atinge valores próximos do máximo obtido no experimento.

É importante observar que os ajustes de temperatura e tempo de residência em um experimento de *pot grate* são estabelecidos para a camada superior. Assim, os parâmetros necessários para obtenção de uma determinada

liberação de fósforo nas camadas intermediárias e inferiores deverão ser estabelecidos para a camada superior.

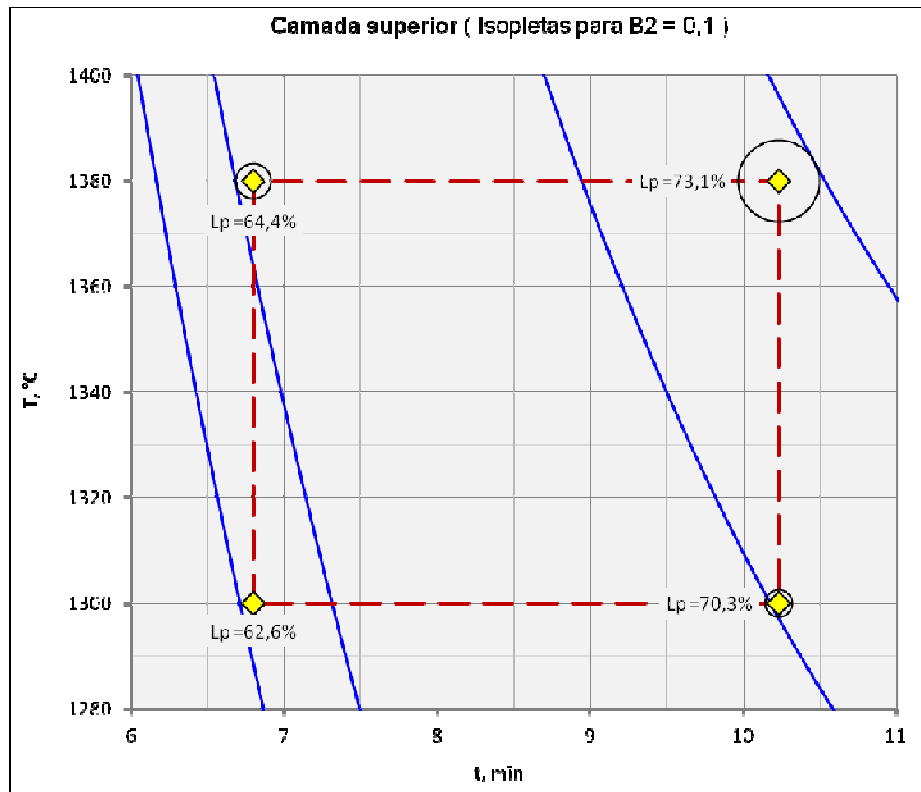


Figura 111 – Nomógrafo para obtenção de determinada liberação de fósforo na camada superior, em função da temperatura e do tempo de residência para $B_2 = 0,1$.

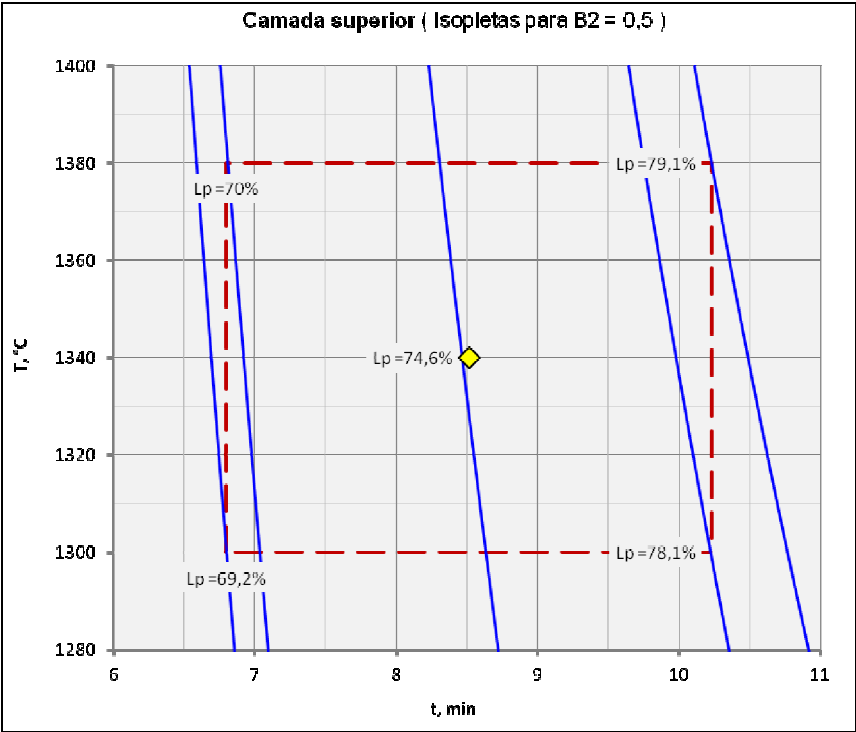


Figura 112 - Nomógrafo para obtenção de determinada liberação de fósforo na camada superior, em função da temperatura e do tempo de residência para B2= 0,5.

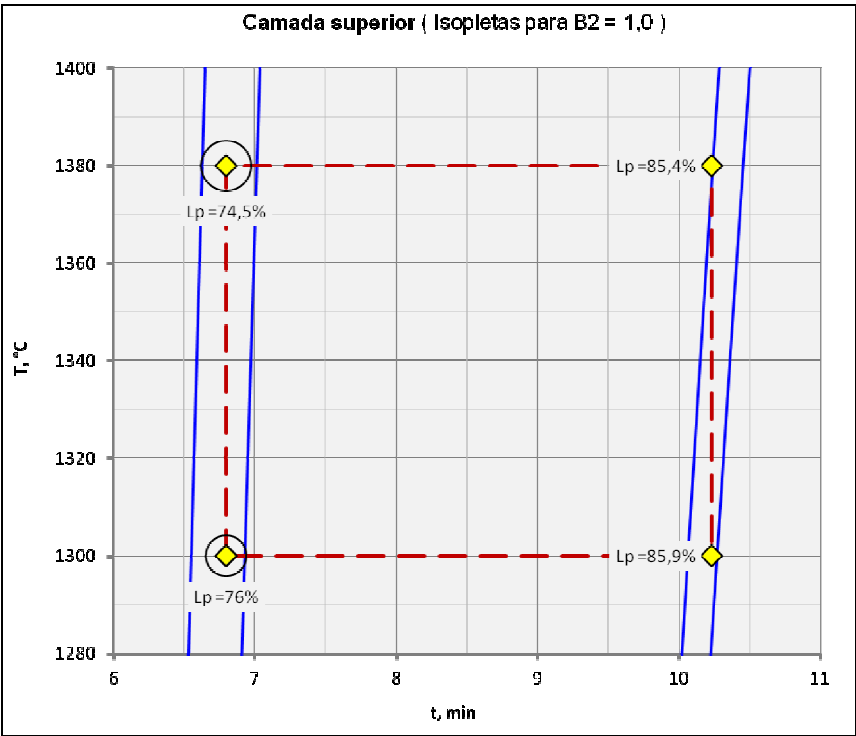


Figura 113 - Nomógrafo para obtenção de determinada liberação de fósforo na camada superior, em função da temperatura e do tempo de residência para B2= 1,0.

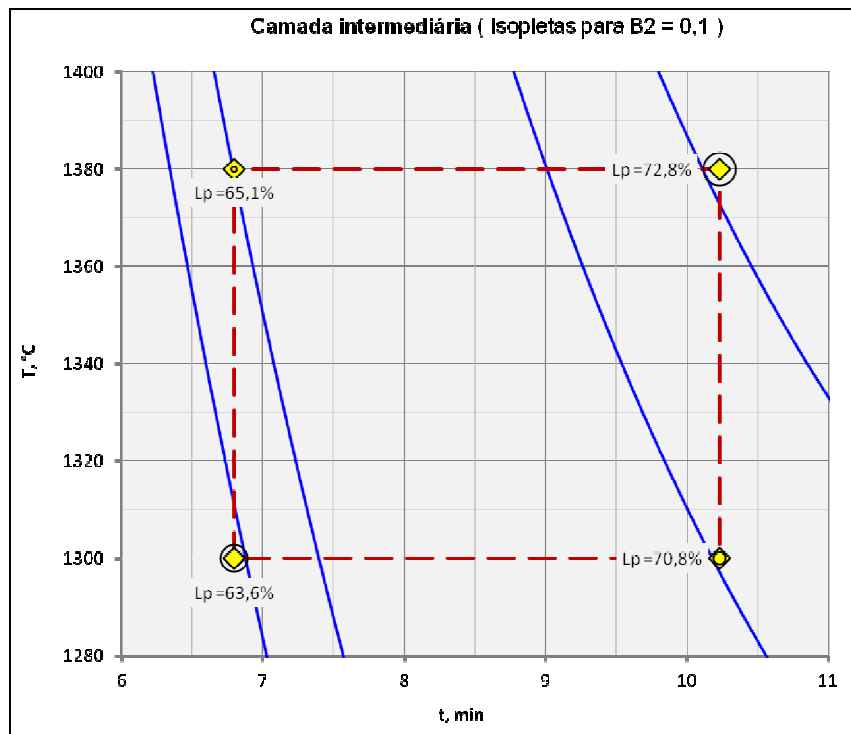


Figura 114 – Nomógrafo para obtenção de determinada liberação de fósforo na camada intermediária, em função da temperatura e do tempo de residência para B2= 0,1.

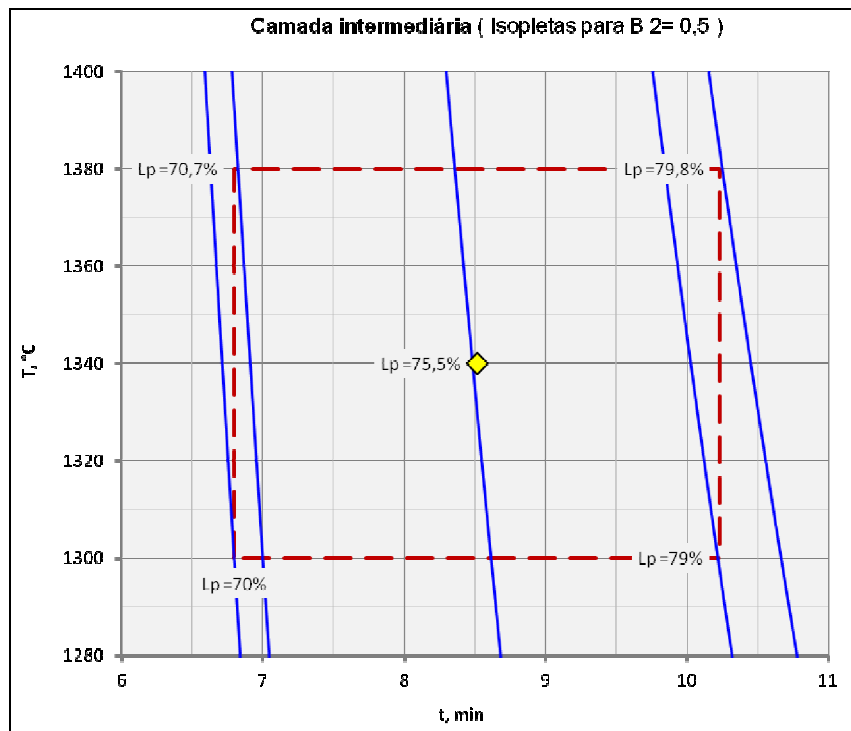


Figura 115 – Nomógrafo para obtenção de determinada liberação de fósforo na camada intermediária, em função da temperatura e do tempo de residência para B2= 0,5.

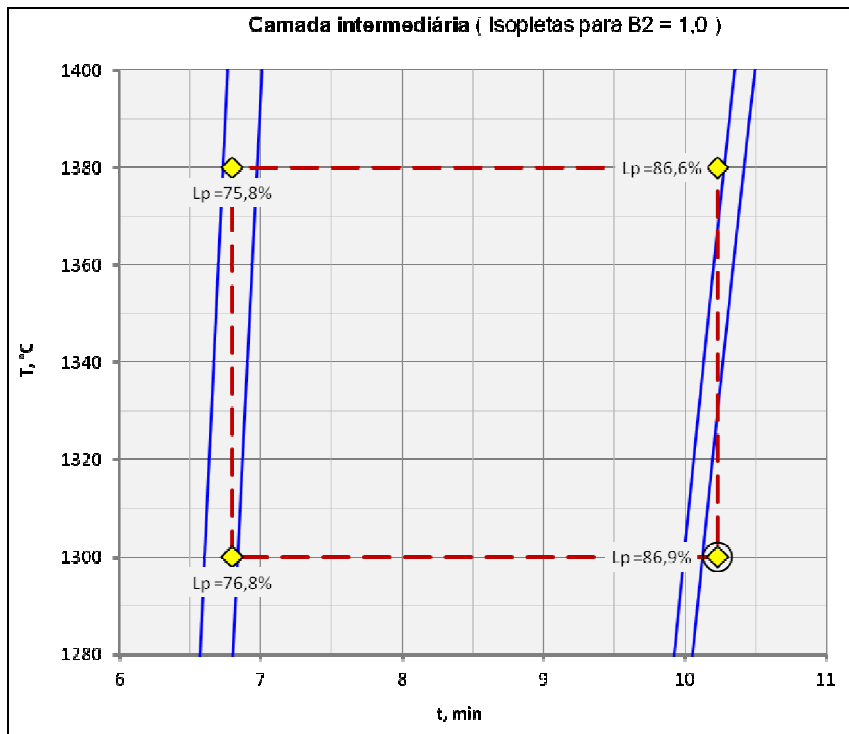


Figura 116 – Nomógrafo para obtenção de determinada liberação de fósforo na camada intermediária, em função da temperatura e do tempo de residência para B2= 1,0.

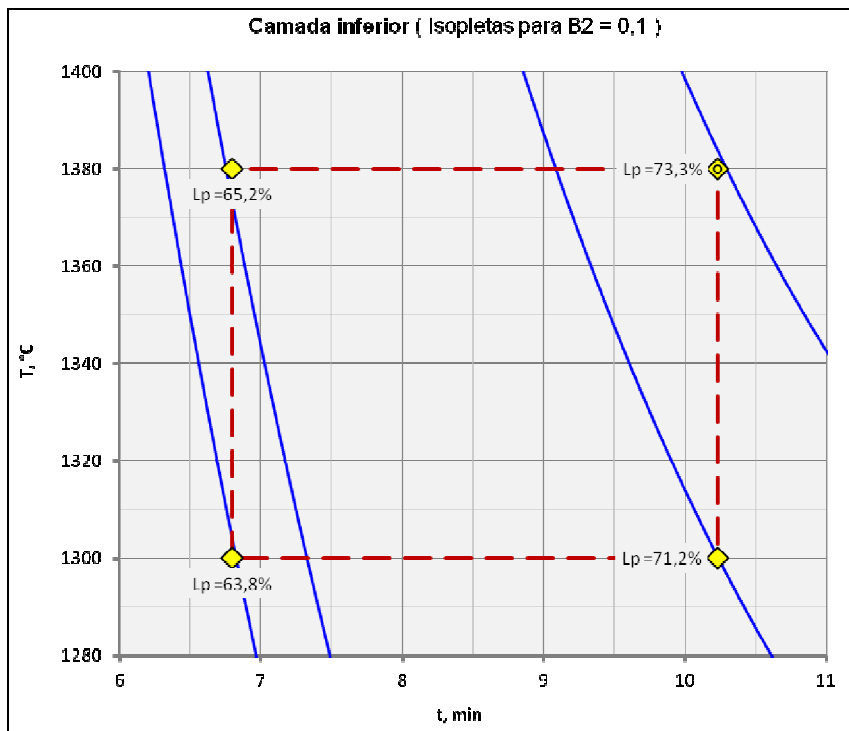


Figura 117 – Nomógrafo para obtenção de determinada liberação de fósforo na camada inferior, em função da temperatura e do tempo de residência para B2= 0,1.

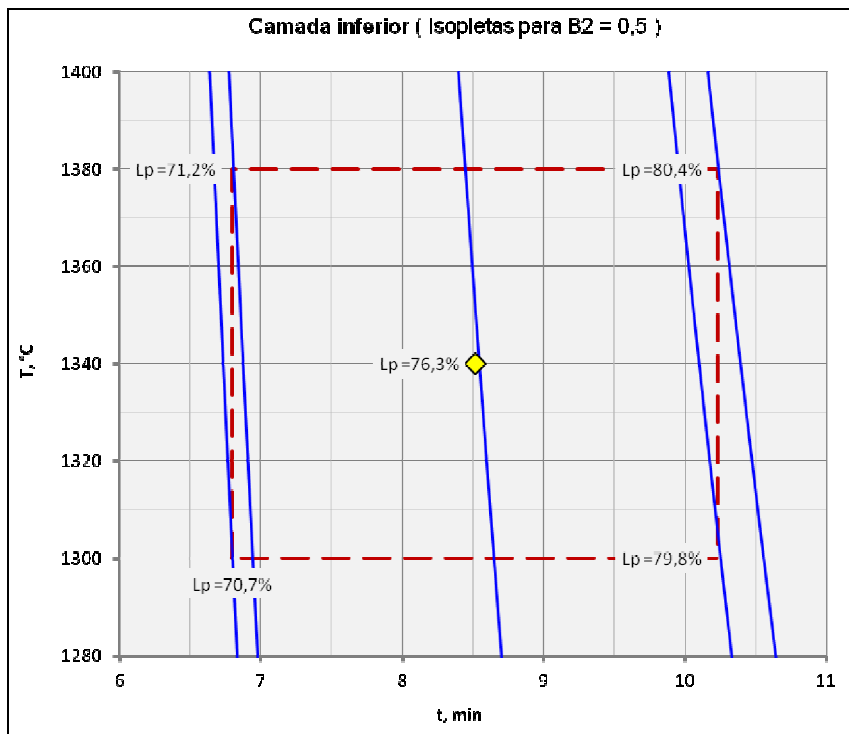


Figura 118 – Nomógrafo para obtenção de determinada liberação de fósforo na camada inferior, em função da temperatura e do tempo de residência para B2= 0,5.

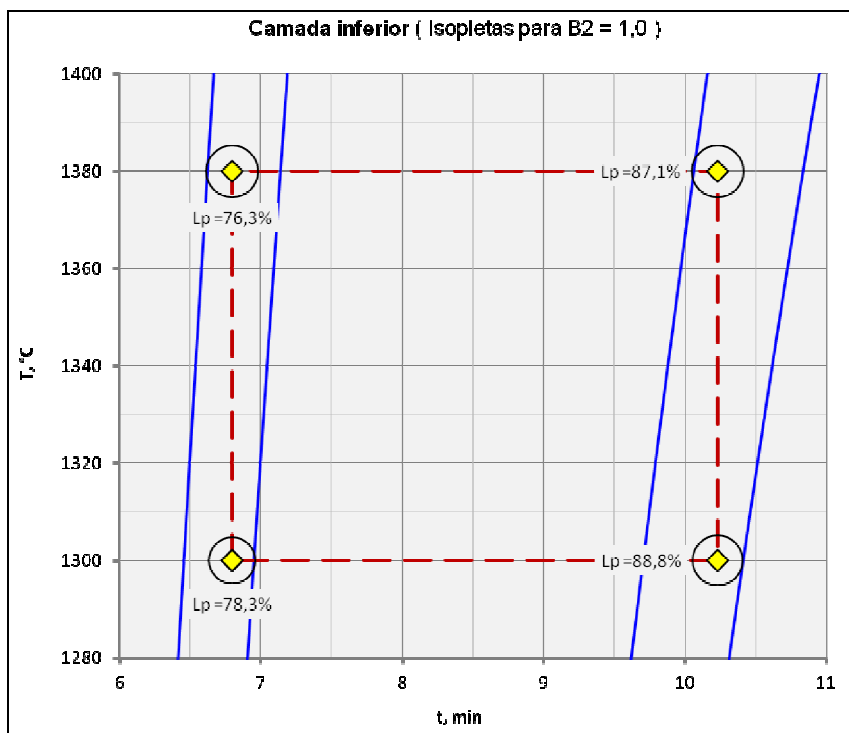


Figura 119 – Nomógrafo para obtenção de determinada liberação de fósforo na camada inferior, em função da temperatura e do tempo de residência para B2= 1,0.

A tendência de aumento da liberação do fósforo das fases minerais das pelotas queimadas e concentração nas fases escoriificadas, em função das alterações das variáveis do processo de endurecimento, foi confirmada pelas análises de EDS realizadas nas amostras das pelotas produzidas no projeto de experimento. Não foi detectada a presença de fósforo nos experimentos onde a basicidade binária foi fixada em 0,1, independente da temperatura e do tempo de residência conforme se pode ver nas Figura 120 a Figura 125 e nas Tabela 31 a Tabela 33. No Anexo H encontra-se as análises de EDS e micrografias de todas as amostras geradas no experimento.

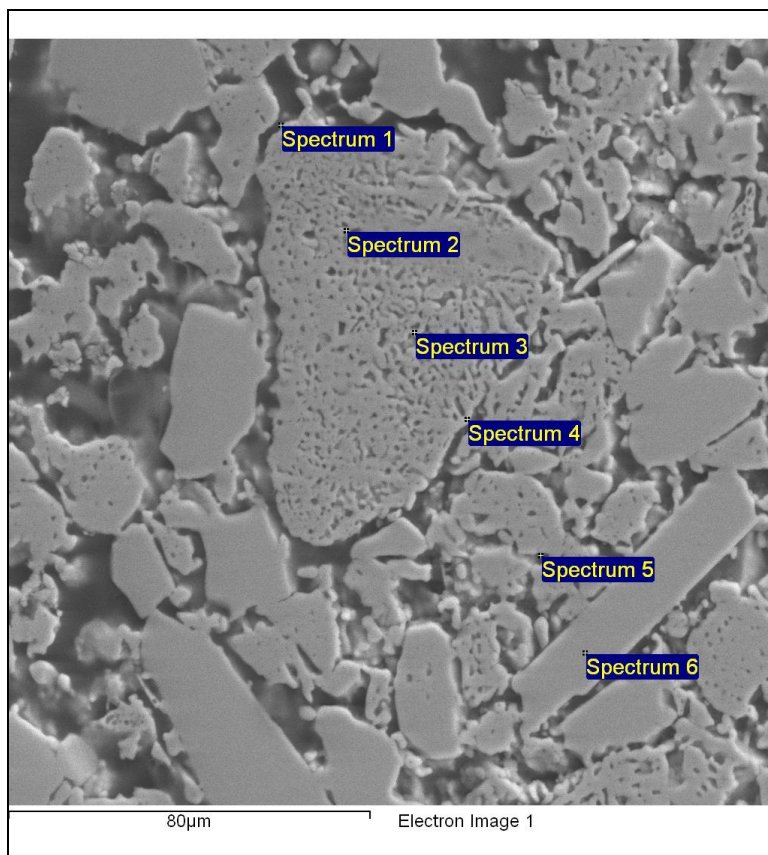


Figura 120 – Micrografia: Pelota queimada basicidade de 0,1, temperatura de 1300 °C e tempo de residência de 6,80 min.

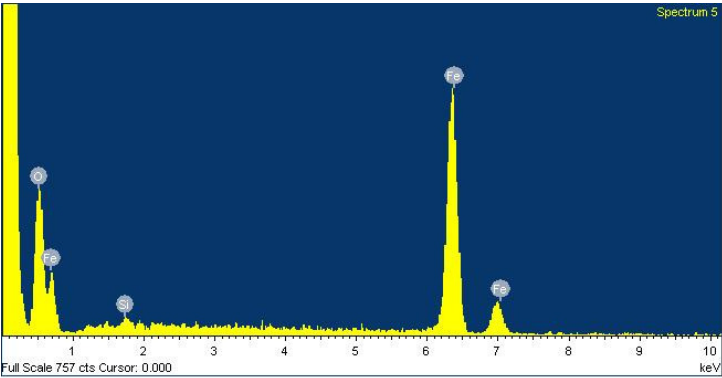


Figura 121 – Análise química por EDS do *spectrum 5*: Pelota queimada basicidade de 0,1, temperatura de 1300 °C e tempo de residência de 6,80 min.

Tabela 31 – Resultado da análise química por EDS: Pelota queimada basicidade de 0,1, temperatura de 1300 °C e tempo de residência de 6,80 min;

Pelota queimada B2 = 0,1, T = 1300°C e t = 6,80 min.								
Spectrum 1			Spectrum 2			Spectrum 3		
Elemts	Peso,%	Atmic,%	Elemts	Peso,%	Atmic,%	Elemts	Peso,%	Atmic,%
O	36,56	66,80	O	40,35	70,25	O	39,58	69,57
Fe	63,44	33,20	Fe	59,65	29,75	Fe	60,42	30,43
Total	100,00		Total	100,00		Total	100,00	
Spectrum 4			Spectrum 5			Spectrum 6		
Elemts	Peso,%	Atmic,%	Elemts	Peso,%	Atmic,%	Elemts	Peso,%	Atmic,%
O	38,08	68,23	O	36,10	65,90	O	40,04	69,98
Fe	61,91	31,77	Si	1,32	1,38	Fe	59,95	30,02
			Fe	62,58	32,72			
Total	100 ,00		Total	100,00		Total	100,00	

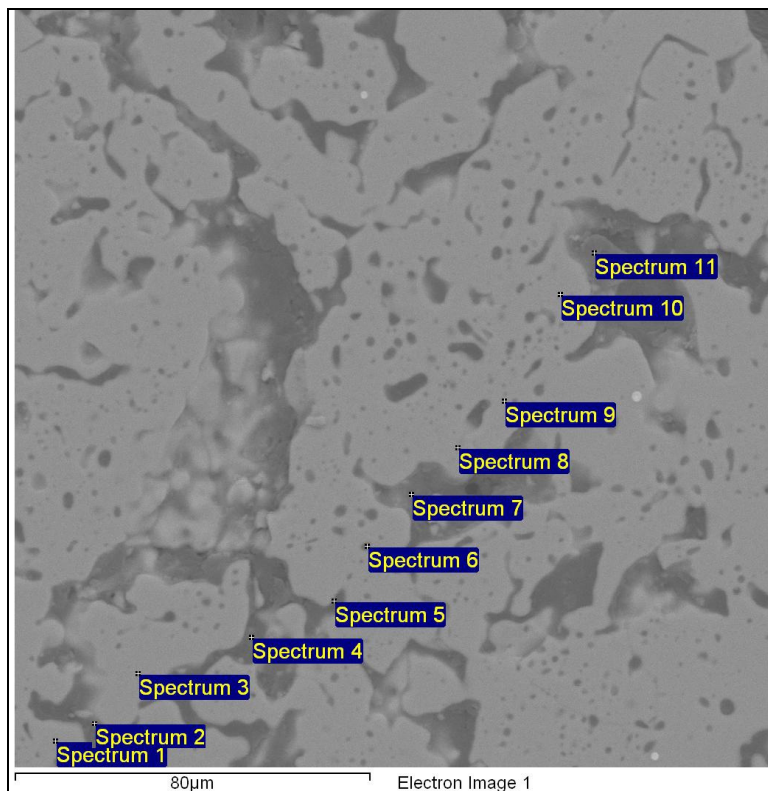


Figura 122 – Micrografia: Pelota queimada basicidade de 0,1, temperatura de 1300 °C e tempo de residência de 10,23 min.

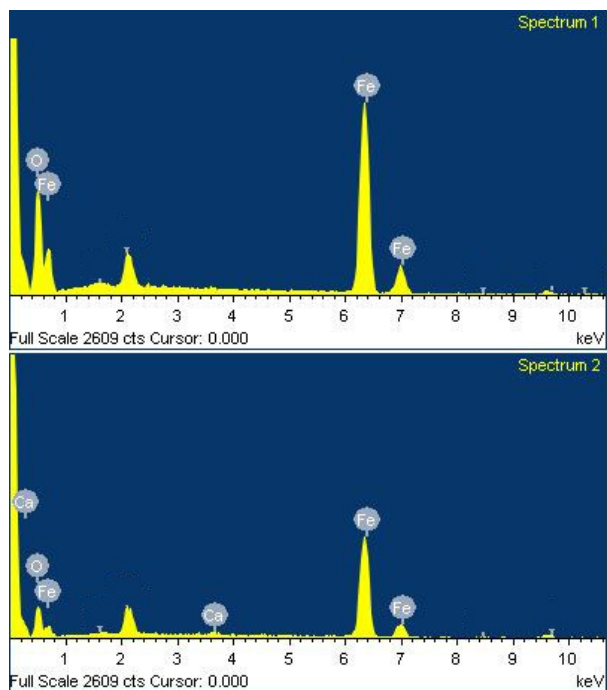


Figura 123 – Análise química por EDS dos *spectrum* 1 e 2: Pelota queimada basicidade de 0,1, temperatura de 1300 °C e tempo de residência de 10,23 min.

Tabela 32 – Resultado da análise química por EDS: Pelota queimada basicidade de 0,1, temperatura de 1300 °C e tempo de residência de 10,23 min.

Pelota queimada B2 = 0,1, T = 1300 °C e t = 10,23 min								
Spectrum 1			Spectrum 2			Spectrum 3		
Elemnts	Peso, %	Atmic, %	Elemnts	Peso, %	Atmic, %	Elemnts	Peso, %	Atmic, %
O	34.86	68.42	O	25.29	59.61	O	28.56	64.29
Fe	52.62	29.59	Ca	1.04	0.98	Fe	49.03	31.62
			Fe	52.31	35.32	Au	22.41	4.10
Total	100.00		Total	100.00		Total	100.00	
Spectrum 4			Spectrum 5			Spectrum 6		
Elemnts	Peso, %	Atmic, %	Elemnts	Peso, %	Atmic, %	Elemnts	Peso, %	Atmic, %
O	26.24	59.15	O	32.62	68.48	O	34.61	68.48
Fe	59.10	38.17	Fe	46.50	27.96	Fe	51.71	29.32
Total	100.00		Total	100.00		Total	100.00	
Spectrum 7			Spectrum 8			Spectrum 9		
Elemnts	Peso, %	Atmic, %	Elemnts	Peso, %	Atmic, %	Elemnts	Peso, %	Atmic, %
O	33.71	67.36	O	36.10	69.65	O	38.76	72.11
Fe	53.36	30.55	Fe	51.35	28.39	Fe	48.79	26.01
Total	100.00		Total	100.00		Total	100.00	
Spectrum 10			Spectrum 11					
Elemnts	Peso, %	Atmic, %	Elemnts	Peso, %	Atmic, %			
O	34.30	68.27	O	32.52	66.31			
Fe	51.66	29.46	Fe	53.80	31.43			
Total	100.00		Total	100.00				

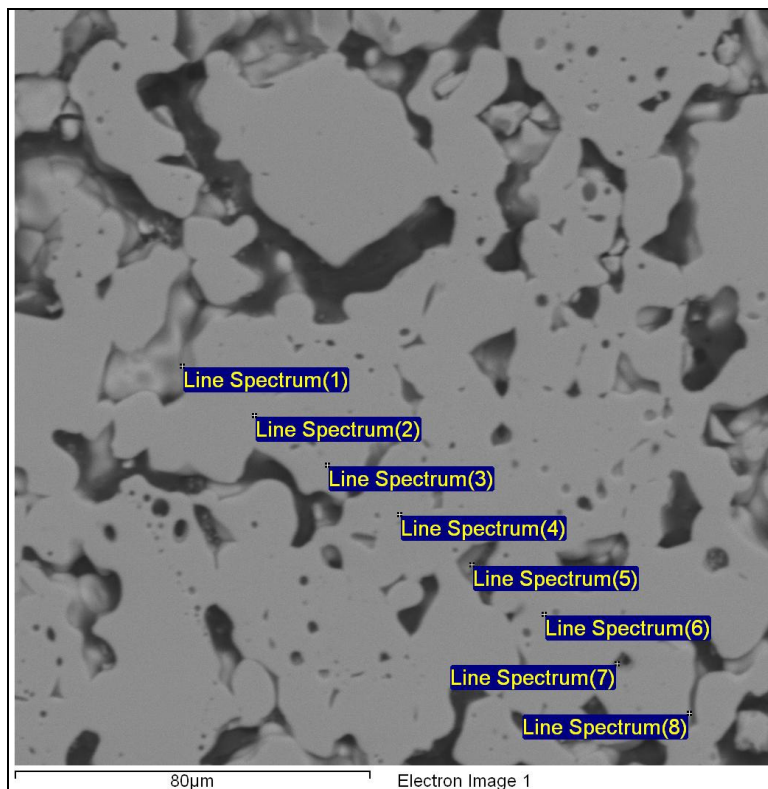


Figura 124 – Micrografia: Pelota queimada basicidade de 0,1, temperatura de 1380 °C e tempo de residência de 6,80 min.

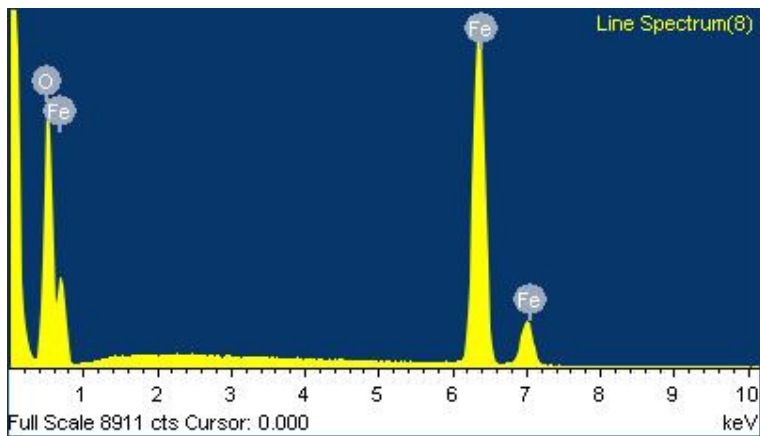


Figura 125 – Análise química por EDS do spectrum 8: Pelota queimada basicidade de 0,1, temperatura de 1380 °C e tempo de residência de 6,80 min.

Tabela 33– Resultado da análise química por EDS: Pelota queimada basicidade de 0,1, temperatura de 1380 °C e tempo de residência de 6,80 min.

Pelota queimada B2 = 0,1, T = 1380 °C e t = 6,80 min.								
Spectrum 1			Spectrum 2			Spectrum 3		
Elemnts	Peso,%	Atmic,%	Elemnts	Peso,%	Atmic,%	Elemnts	Peso,%	Atmic,%
O	8,17	23,69	O	38,25	68,37	O	39,30	69,33
Fe	91,83	76,31	Fe	61,75	31,63	Fe	60,70	30,67
Total	100,00		Total	100,00		Total	100,00	
Spectrum 4			Spectrum 5			Spectrum 6		
Elemnts	Peso,%	Atmic,%	Elemnts	Peso,%	Atmic,%	Elemnts	Peso,%	Atmic,%
O	39,13	69,17	O	38,53	68,63	O	38,33	68,45
Fe	60,87	30,83	Fe	61,47	31,37	Fe	61,67	31,55
Total	100,00		Total	100,00		Total	100,00	
Spectrum 7			Spectrum 8					
Elemnts	Peso,%	Atmic,%	Elemnts	Peso,%	Atmic,%			
O	38,96	69,02	O	38,20	68,33			
Fe	61,04	30,98	Fe	61,80	31,67			
Total	100,00		Total	100,00				

A presença de fósforo nas fases escorificadas dos contornos de grão da hematita nas pelotas queimadas aumentam, significativamente, com aumento da basicidade de 0,5 a 1,0 e com o aumento da temperatura do processo de endurecimento. Conforme se pode observar através das análises de EDS apresentadas nas Figura 126 a Figura 131 e nas Tabela 34 a Tabela 36.

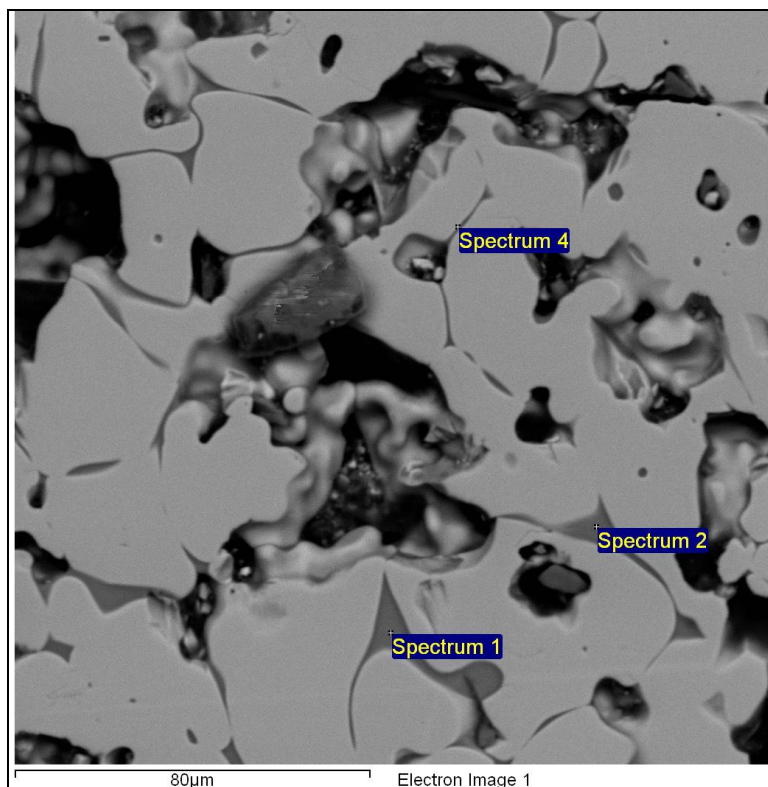


Figura 126 – Micrografia: Pelota queimada basicidade de 1,0, temperatura de 1300 °C e tempo de residência de 10,23 min.

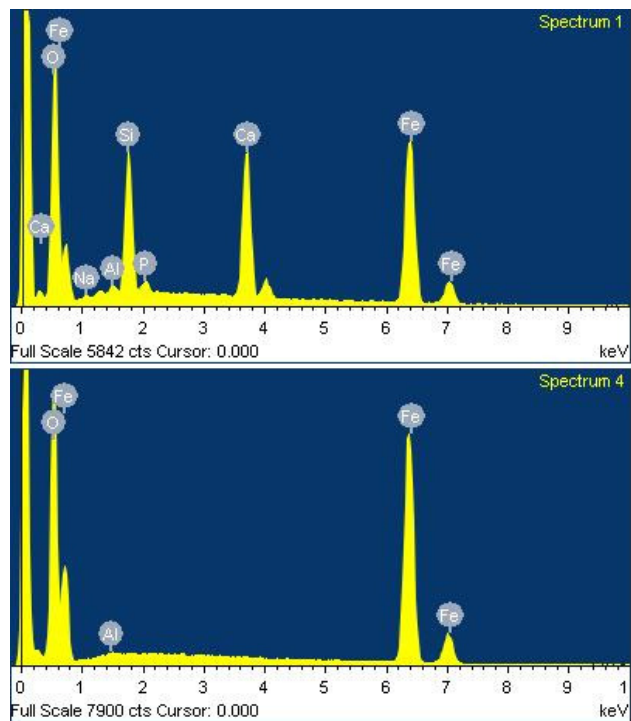


Figura 127 – Análise química por EDS dos spectrum 1 e 4: Pelota queimada basicidade de 1,0, temperatura de 1300 °C e tempo de residência de 10,23 min.

Tabela 34 – Resultado da análise química por EDS: Pelota queimada basicidade de 1,0, temperatura de 1300 °C e tempo de residência de 10,23 min.

Pelota queimada B2 = 1,0, T = 1300 °C e t = 10,23 min								
Spectrum 1			Spectrum 2			Spectrum 4		
Elemnts	Peso, %	Atmic, %	Elemnts	Peso, %	Atmic, %	Elemnts	Peso, %	Atmic, %
O	53.08	74.87	O	45.70	71.53			
Na	0.48	0.47	Al	0.56	0.52			
Al	0.58	0.49	Si	6.56	5.85	O	47.55	75.86
Si	9.10	7.31	P	0.54	0.44	Al	0.34	0.32
P	0.97	0.70	Ca	4.27	2.67	Fe	52.11	23.82
Ca	10.60	5.97	Fe	42.37	19.00			
Fe	25.18	10.18						
Total	100.00		Total	100.00		Total	100.00	

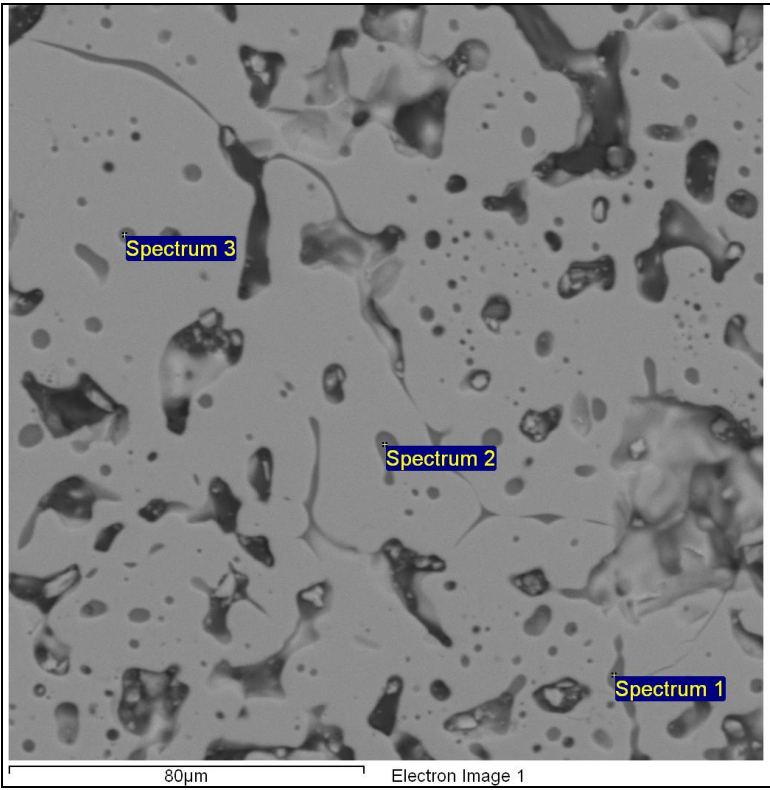


Figura 128 - Micrografia: Pelota queimada basicidade de 1,0, temperatura de 1380 °C e tempo de residência de 6,80 min.

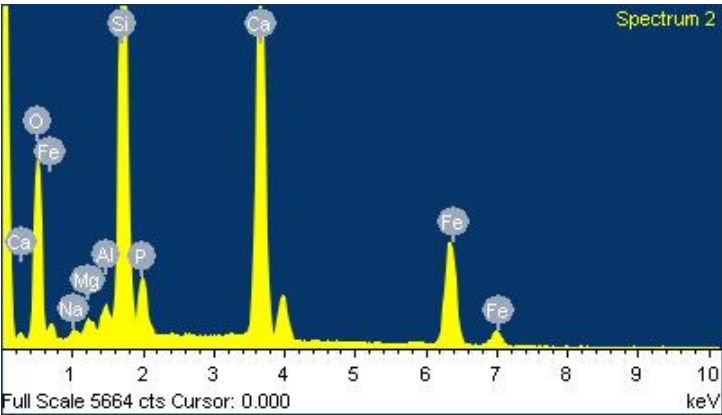


Figura 129 - Análise química por EDS do spectrum 2: Pelota queimada basicidade de 1,0, temperatura de 1380 °C e tempo de residência de 6,80 min.

Tabela 35 – Resultado da análise química por EDS: Pelota queimada basicidade de 1,0, temperatura de 1380 °C e tempo de residência de 6,80 min.

Amostra 9 - Intermediária								
Spectrum 1			Spectrum 2			Spectrum 3		
Elemts	Peso,%	Atmic,%	Elemts	Peso,%	Atmic,%	Elemts	Peso,%	Atmic,%
O	45.86	65.86	O	45.12	64.55	O	40.92	64.80
Mg	0.70	0.67	Na	0.55	0.55	Al	0.81	0.76
Al	0.95	0.81	Mg	0.72	0.68	Si	12.37	11.15
Si	18.04	14.76	Al	0.96	0.81	P	1.66	1.36
P	2.62	1.95	Si	19.36	15.78	Ca	10.40	6.57
Ca	17.69	10.14	P	2.96	2.19	Fe	33.85	15.36
Fe	14.13	5.81	Ca	18.69	10.67			
			Fe	11.65	4.77			
Total	100.00		Total	100.00		Total	100.00	

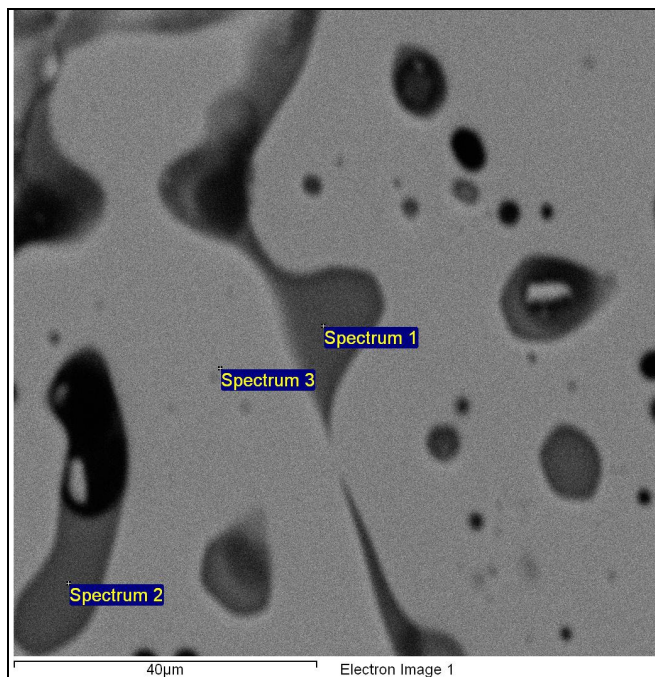


Figura 130 – Micrografia: Pelota queimada basicidade de 1,0, temperatura de 1380 °C e tempo de residência de 10,23 min.

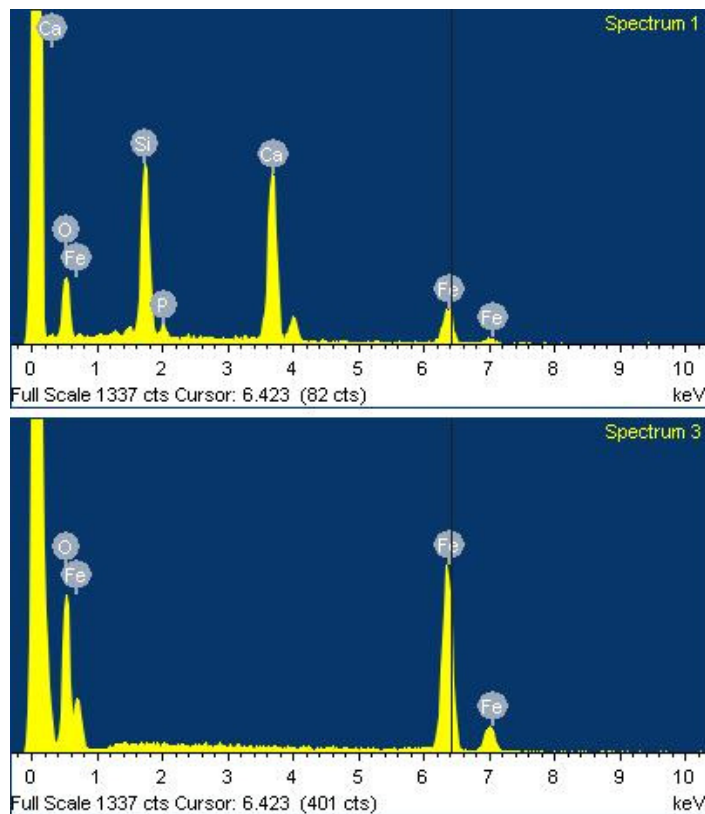


Figura 131 – Análise química por EDS dos spectrum 1 e 3: Pelota queimada basicidade de 1,0, temperatura de 1380 °C e tempo de residência de 10,23 min.

Tabela 36 – Resultado da análise química por EDS: Pelota queimada basicidade de 1,0, temperatura de 1380 °C e tempo de residência de 10,23 min.

Amostra 8 - Centro								
Spectrum 1			Spectrum 2			Spectrum 3		
Elemnts	Peso, %	Atmic, %	Elemnts	Peso, %	Atmic, %	Elemnts	Peso, %	Atmic, %
O	46.95	66.66	O	49.61	68.44			
Si	18.69	15.12	Si	19.14	15.04	O	46.21	74.99
P	1.79	1.32	P	1.56	1.11	Fe	53.79	25.01
Ca	22.89	12.97	Ca	23.63	13.01			
Fe	9.67	3.93	Fe	6.05	2.39			
Total	100.00		Total	100.00		Total	100.00	

7.5.

Análises Termodinâmicas e Projeto de Experimento para Avaliar a Estabilidade das Fases Escorificadas, sob as Condições de Redução em um Forno de Redução Direta

7.5.1.

Análise Termodinâmica e Confirmação da Estabilidade das Fases Escorificadas sob as condições de redução em um forno tipo Midrex

A estabilidade das fases portadoras do fósforo, presentes nas pelotas queimadas sob o processo de redução em fase gasosa, serão avaliadas através da construção de diagramas de predominância de fases da redução dos óxidos de ferro e dos compostos formados pelo fósforo.

No processo Midrex, assim como na maioria dos processos de redução direta, utilizam-se misturas de hidrogênio, monóxido de carbono, vapor de água e dióxido de carbono. Gerados a partir da reforma catalítica do gás natural com o vapor de água e dióxido de carbono provenientes da redução do óxido de ferro pelo hidrogênio e monóxido de carbono.

A reação “shift” pode ser representada por:



Essa reação pode ser determinada pela combinação das seguintes reações:



Estas duas reações estarão em equilíbrio se a reação “shift” também estiver. Desta forma, a pressão de oxigênio das reações 70 e 71 deverá ser a mesma no sistema. As razões $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ e CO/CO_2 serão ajustados para que o par $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ e o par CO-CO_2 estejam em equilíbrio com a mesma pressão de oxigênio.

Para a construção do diagrama de predominância, definem-se os potenciais redutores das misturas $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ e CO-CO_2 , como η_{H} e η_{C} , e o índice $\eta_{\text{H/C}} = \eta_{\text{H}} / \eta_{\text{C}}$, onde:

$$\eta_{\text{H}} = \frac{\text{PH}_2 + \text{PH}_2\text{O}}{\text{PH}_2 + \text{PH}_2\text{O} + \text{PCO} + \text{PCO}_2} \quad (72)$$

$$\eta_{\text{C}} = \frac{\text{PCO} + \text{PCO}_2}{\text{PH}_2 + \text{PH}_2\text{O} + \text{PCO} + \text{PCO}_2} \quad (73)$$

$$\eta_{\text{H/C}} = \frac{\text{PH}_2 + \text{PH}_2\text{O}}{\text{PCO} + \text{PCO}_2} \quad (74)$$

$$\eta_{\text{H}} + \eta_{\text{C}} = 1 \quad (75)$$

Para reatores Midrex, conforme Tabela 2, $\eta_{\text{H}} / \eta_{\text{C}} = 1,6$, ou seja, a relação hidrogênio, dióxido de carbono é sempre constante e igual a 1,6.

O potencial redutor Ω da mistura $\text{CO-CO}_2\text{-H}_2\text{-H}_2\text{O}$ e será então expresso por:

$$\Omega = \frac{\text{PH}_2 + \text{PCO}}{\text{PH}_2 + \text{PH}_2\text{O} + \text{PCO} + \text{PCO}_2} \quad (76)$$

A fração molar de H_2 na mistura $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$, será expressa como N_{H_2} :

$$N_{H_2} = \frac{P_{H_2}}{P_{H_2} + P_{H_2O}} \quad (77)$$

A fração molar do CO na mistura CO-CO₂, será expressa por:

$$\eta_{CO} = \frac{P_{CO}}{P_{CO} + P_{CO_2}} \quad (78)$$

Assim, o índice $\eta_{H/C} = \eta_H / \eta_C$ poderá ser reescrito em função de η_H e η_C :

$$\eta_{H/C} = \frac{\eta_H}{1 - \eta_H} \quad (79)$$

$$\frac{\eta_{H/C}}{1 + \eta_{H/C}} = \eta_H \quad (80)$$

$$\frac{1}{1 + \eta_{H/C}} = \eta_C \quad (81)$$

O potencial redutor Ω pode ser escrito em função de h , N_{CO} e N_{H_2} , resultando em:

$$\Omega = (1 - \eta_C) \cdot N_{CO} + \eta_H \cdot N_{H_2} \quad (82)$$

$$\Omega = \frac{1}{\eta_{H/C} + 1} \cdot N_{CO} + \frac{\eta_{H/C}}{\eta_{H/C} + 1} \cdot N_{H_2} \quad (83)$$

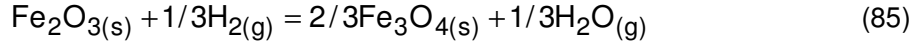
Determinando o potencial de redução para os óxidos de ferro em função da temperatura (equações 32 a 37) conforme a equação de van't Hoff, tem-se definindo K como a constante de equilíbrio daquelas reações:

$$K(T) = \exp\left(\frac{G(T)}{R \cdot T}\right) \quad (84)$$

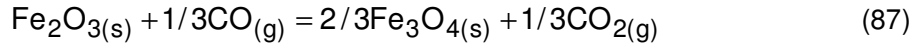
Onde G é energia livre padrão de Gibbs; R é a constante universal dos gases (8,314J/mol K) e T é a temperatura absoluta em K. E ainda K(T) é determinado pelas atividades químicas de cada espécie sólida e pressões parciais das espécies gasosas.

7.5.1.1.

Determinação de Ω para redução do $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$ a $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$:



$$K_1 = \frac{a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{2/3} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^{1/3}}{a_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot P_{\text{H}_2}^{1/3}} \quad (86)$$



$$K_2 = \frac{a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{2/3} \cdot P_{\text{CO}}^{1/3}}{a_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot P_{\text{CO}}^{1/3}} \quad (88)$$

A fração molar de H_2 pode ser determinada expressando $P_{\text{H}_2\text{O}}$, ou em função P_{H_2} e P_{T} .

$$N_{\text{H}_2} = \left[\frac{(a_{\text{Fe}_2\text{O}_3})^2}{(a_{\text{Fe}_3\text{O}_4})^3 \cdot K_1 + (a_{\text{Fe}_3\text{O}_4})^2} \right] \quad (89)$$

Analogamente:

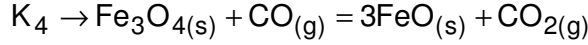
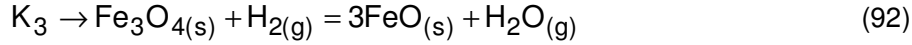
$$N_{\text{CO}} = \left[\frac{(a_{\text{Fe}_2\text{O}_3})^2}{(a_{\text{Fe}_3\text{O}_4})^3 \cdot K_2 + (a_{\text{Fe}_3\text{O}_4})^2} \right] \quad (90)$$

Logo, Ω será:

$$\Omega = \frac{1}{\eta_{\text{H/C}} + 1} \left[\frac{(a_{\text{Fe}_2\text{O}_3})^2}{(a_{\text{Fe}_3\text{O}_4})^3 \cdot K_1 + (a_{\text{Fe}_3\text{O}_4})^2} \right] + \frac{\eta_{\text{H/C}}}{\eta_{\text{H/C}} + 1} \left[\frac{(a_{\text{Fe}_2\text{O}_3})^2}{(a_{\text{Fe}_3\text{O}_4})^3 \cdot K_2 + (a_{\text{Fe}_3\text{O}_4})^2} \right] \quad (91)$$

7.5.1.2.

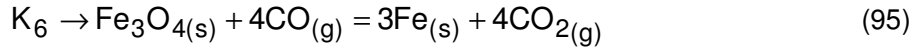
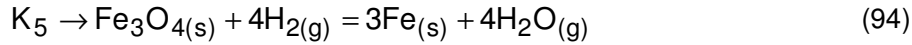
Determinação de Ω para redução de Fe_3O_4 a FeO :



$$\Omega = \frac{1}{\eta_{H/C} + 1} \left[\frac{(a_{\text{FeO}})^3}{(a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}) \cdot K_3 + (a_{\text{FeO}})^3} \right] + \frac{\eta_{H/C}}{\eta_{H/C} + 1} \left[\frac{(a_{\text{FeO}})^3}{(a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}) \cdot K_4 + (a_{\text{FeO}})^3} \right] \quad (93)$$

7.5.1.3.

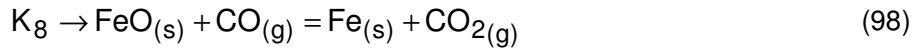
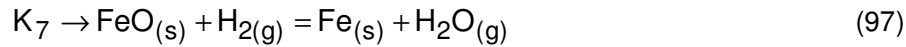
Determinação de Ω para redução de Fe_3O_4 a Fe :



$$\Omega = \frac{1}{\eta_{H/C} + 1} \left[\frac{(a_{\text{Fe}})^{3/4}}{(a_{\text{Fe}_3\text{O}_4})^{1/4} \cdot K_5 + (a_{\text{Fe}})^{3/4}} \right] + \frac{\eta_{H/C}}{\eta_{H/C} + 1} \left[\frac{(a_{\text{Fe}})^{3/4}}{(a_{\text{Fe}_3\text{O}_4})^{1/4} \cdot K_6 + (a_{\text{Fe}})^{3/4}} \right] \quad (96)$$

7.5.1.4.

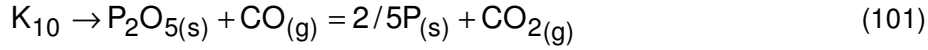
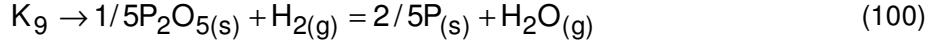
Determinação de Ω para redução de FeO a Fe :



$$\Omega = \frac{1}{\eta_{H/C} + 1} \left[\frac{(a_{\text{Fe}})}{(a_{\text{FeO}}) \cdot K_7 + (a_{\text{Fe}})} \right] + \frac{\eta_{H/C}}{\eta_{H/C} + 1} \left[\frac{(a_{\text{Fe}})}{(a_{\text{FeO}}) \cdot K_8 + (a_{\text{Fe}})} \right] \quad (99)$$

7.5.1.5.

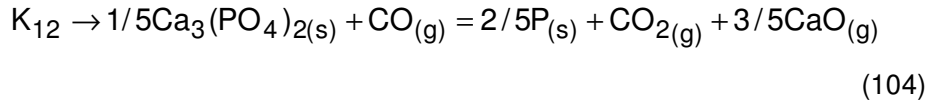
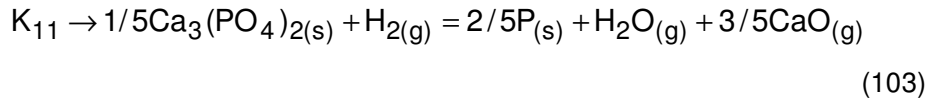
Determinação de Ω para redução de P_2O_5 a P:



$$\Omega = \frac{1}{\eta_{H/C} + 1} \left[\frac{(a_P)^{2/5}}{(a_P)^{2/5} \cdot K_9 + (a_{P_2O_5})^{1/5}} \right] + \frac{\eta_{H/C}}{\eta_{H/C} + 1} \left[\frac{(a_P)^{2/5}}{(a_P)^{2/5} \cdot K_{10} + (a_{P_2O_5})^{1/5}} \right] \quad (102)$$

7.5.1.6.

Determinação de Ω para redução de $3CaO.P_2O_5$ a P:



$$\Omega = \frac{1}{\eta_{H/C} + 1} \left[\frac{(a_P)^{2/5} (a_{CaO})^{3/5}}{(a_{Ca_3(PO_4)_2})^{1/5} \cdot K_{11} + (a_P)^{2/5} (a_{CaO})^{3/5}} \right] + \frac{\eta_{H/C}}{\eta_{H/C} + 1} \left[\frac{(a_P)^{2/5} (a_{CaO})^{3/5}}{(a_{Ca_3(PO_4)_2})^{1/5} \cdot K_{12} + (a_P)^{2/5} (a_{CaO})^{3/5}} \right] \quad (105)$$

7.5.1.7.

Determinação da variação do poder redutor dos gases de processo ao longo da zona de redução de um reator Midrex

A determinação da variação do poder redutor dos gases de processo Ω ao longo da zona de redução de um reator Midrex para as condições da periferia

e região central, em contra corrente à carga metálica até as condições do topo do reator, foi determinada experimentalmente, conforme procedimento experimental detalhado no Anexo I.

Ω é uma função linear da redução pela própria definição desta função:

$$\Omega = (\rho_{CO} + \rho_{H_2})/(\rho_{CO} + \rho_{H_2} + \rho_{CO_2} + \rho_{H_2O}) =$$

$$[(\rho_{CO} + \rho_{H_2})_{inicial} + (O_{remov Fe}/100) * \%R]/cte = \Omega_{inicial} + N \times \%R \quad (106)$$

Onde R é remoção de oxigênio, em percentuais e N determinado sabendo-se que para o top gas R = 0 e para o bustle gás a composição é aquela de sopro e a redução, aquela dos sólidos no fim da zona de redução sólida. NB que a redução é acompanhada pelo enriquecimento do gás em CO e H₂ visto que este está em contra-corrente em relação aos sólidos – vide Anexo I.

A Figura 132 apresenta o diagrama de predominância do sistema Fe-P-3CaO-P₂O₄-H₂-H₂O-CO-CO₂ considerando a atmosfera redutora de um reator Mldrex $\eta=1,6$.

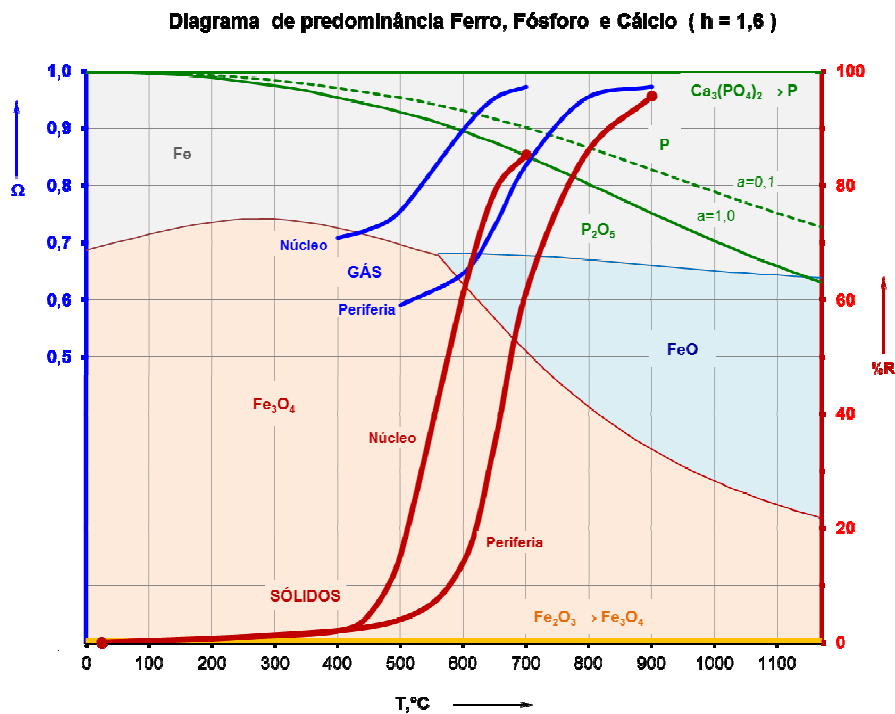


Figura 132 – Diagrama de predominância nas fases para os sistemas Fe-P- Ca₃(PO₄)₂ - H₂-H₂O-CO-CO₂

7.5.1.8.

Análise dos resultados

Os potenciais redutores da mistura gasosa do gás de processo Ω são representados na figura 132 pelas linhas em azul para as condições do núcleo (temperaturas 700°C no bustler e 400°C no topo) e da periferia do reator (temperaturas 900°C no bustler e 500°C no topo). Assim pode ser concluir que a redução dos óxidos de ferro a ferro metálico e do pentóxido de fósforo a fósforo é termodinamicamente viável. No caso do ortofosfato de cálcio, a mistura gasosa nas condições do núcleo e periferia do forno não tem potencial para reduzi-lo. No entanto, como determinado no item 7.2, as escórias formadas nas pelotas de redução direta são amorfas, contudo, na composição química da pelota padrão para redução direta ($B_2=0,61$), a relação $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5 = 7,6$ (Tabela 1), em termos percentuais seria uma solução com 14% de P_2O_5 e 86% de CaO ; e, considerando o ortofosfato de cálcio como sendo uma solução sólida, na qual o óxido de cálcio é o solvente e o pentóxido de fósforo o soluto, pela Lei de Raoult, pode-se considerar que suas atividades químicas serão à suas frações molares. À medida que a basicidade aumenta, a atividade do CaO aproxima-se de 1 e do pentóxido de fósforo tende a zero. Nesta circunstancia, do ponto de vista termodinâmico, não deverá ocorrer a redução do pentóxido de fósforo a fósforo.

7.5.2.

Projeto de Experimento para Confirmar a Estabilidade das Fases Escorificadas, sob as Condições de Redução de um Forno de Redução Direta

Para confirmação experimental da estabilidade das fases escorificadas após redução, foi realizado um projeto de experimento no qual as pelotas com diferentes basicidades, Tabela 28, foram reduzidas, sob uma mistura gasosa e pressão típica de um reator de redução direta Midrex, conforme Tabela 38. As amostras (2000g) foram, primeiramente, aquecidas em atmosfera de nitrogênio até a temperatura de 900 °C, e então foi injetada a mistura redutora e as reações processadas em condições isotérmicas. A Figura 133 representa, esquematicamente, os aparatos utilizados nos ensaios de redução. As amostras reduzidas foram resfriadas em nitrogênio e, em seguida, submetidas a análises químicas para determinação do ferro total e ferro metálico, através dos

procedimentos analíticos recomendados pela ISO 2597-1 e ISSO 5416, respectivamente. O grau de metalização foi determinado pela razão entre o ferro total e ferro metálico e a liberação do fósforo medido pela aplicação do procedimento de ataque sequencial.

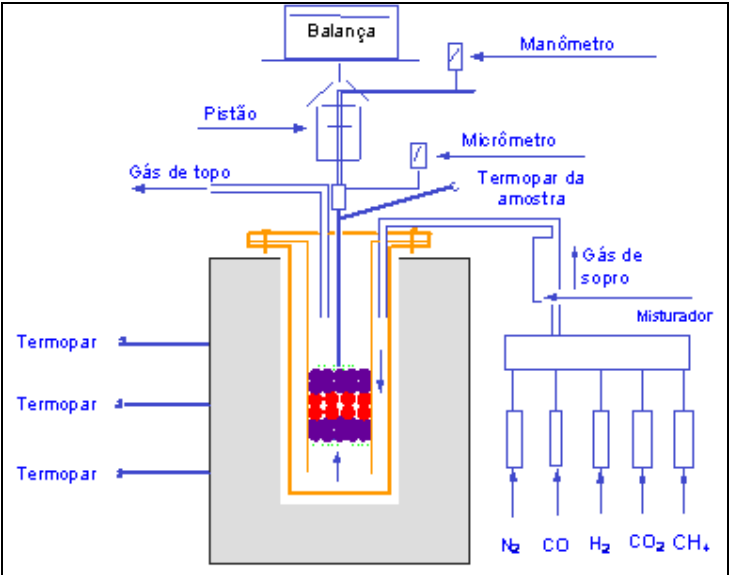


Figura 133 – Montagem experimental utilizada para simulação da redução direta das pelotas.

Tabela 37 – Projeto de experimento para a redução das pelotas nas condições da zona de redução de um reator Midrex.

Massa (g)	2000(pelotas comerciais DR)
Faixa Granulométrica (mm)	-16 +12,5 (50%); -12,5 +10(50%)
Composição Gasosa (%)	H2 : 53,5 CO: 32,1 CO2 : 2,3 CH4 : 4,5 H2O: 7,0 N2 : 0,7
Temperatura (°C)	900
Tempo (h)	3,6
Pressão Absoluta (atm)	1,2
Vazão (VL/min)	60

Foram realizadas análises de MEV e EDS em um microscópio eletrônico, Figura 43, para identificação e caracterização química das fases escorificadas no DRI ou ferro esponjas obtidos.

7.5.3.

Análise dos Resultados

A Tabela 38 apresenta os resultados dos parâmetros metalúrgicos e liberação do fósforo do DRI obtidos a partir da redução das pelotas, nas condições experimentais descritas.

7 Etapas para o Desenvolvimento do Estudo da Auto- fluxagem do Fósforo
em Pelotas de Redução Direta

183

Tabela 38 – Resultados das análises químicas obtidas das pelotas reduzidas (Figura 134 a 143 e Tabelas 41 e 42).

Ensaio de Redução									
AMOSTRAS	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	B2=0,1 Temperatura= 1300 ± C Tempo= 6,8 minutos	B2=1,0 Temperatura= 1380 ± C Tempo= 6,8 minutos	B2=1,0 Temperatura= 1300 ± C Tempo= 6,8 minutos	B2=0,1 Temperatura= 1300 ± C Tempo= 10,20 minutos	B2=1,0 Temperatura= 1300 ± C Tempo =10,2 minutos	B2=0,5 Temperatura= 1340 ± C Tempo= 8,5 minutos	B2=0,1 Temperatura= 1300 ± C Tempo= 10,20 minutos	B2=1,0 Temperatura= 1380 ± C Tempo= 10,2 minutos	B2=0,1 Temperatura= 1380 ± C Tempo= 6,8 minutos
TESTES METALÚRGICOS									
LMT									
Fe (%)	95,80	91,12	93,22	96,16	93,46	94,61	95,90	90,29	96,30
FeO (%)	0,54	12,23	2,94	0,03	4,49	2,04	0,10	15,56	0,51
Fe MET (%)	95,05	81,09	90,52	96,02	89,45	92,72	95,66	77,45	95,41
GRAU DE METALIZAÇÃO (%)	99,22	88,95	97,10	99,85	95,71	98,00	99,75	85,78	99,08
GRAU DE REDUÇÃO (%)	99,11	89,83	97,13	99,81	95,78	98,00	99,69	86,95	98,89
C (%)	0,542	0,522	0,548	0,197	0,114	0,548	0,336	0,073	0,364
LIBERAÇÃO DO FÓSFORO NA PELOTA (%)	70,20	79,80	80,20	77,20	80,20	79,70	72,30	84,20	72,30
LIBERAÇÃO DO FÓSFORO NO DRI (%)	57,89	72,41	73,68	60,71	70,91	64,91	55,36	67,86	51,72

A Figura 134 apresenta os resultados da liberação do fósforo do DRI em comparação à pelota queimada. Observa-se que a liberação diminui em função da temperatura de queima e basicidade. As análises químicas por EDS dos DRI's confirmam a tendência com relação ao aumento da concentração do fósforo nas fases escorificadas presentes nos contornos de grão (Figura 135 a Figura 144 e Tabela Tabela 39 – Resultado da análise química por EDS: DRI basicidade de 0,1, temperatura de 1300 °C e tempo de residência de 6,80 min. a Tabela Tabela 43 – Resultado da análise química por EDS: DRI basicidade de 1,0, temperatura de 1380 °C e tempo de residência de 10,23 min.) em função da basicidade binária, da temperatura e o tempo de residência a que foram submetidas as pelotas no processo de endurecimento. A presença de oxigênio confirma o estado de oxidação dos elementos presentes nas escórias.

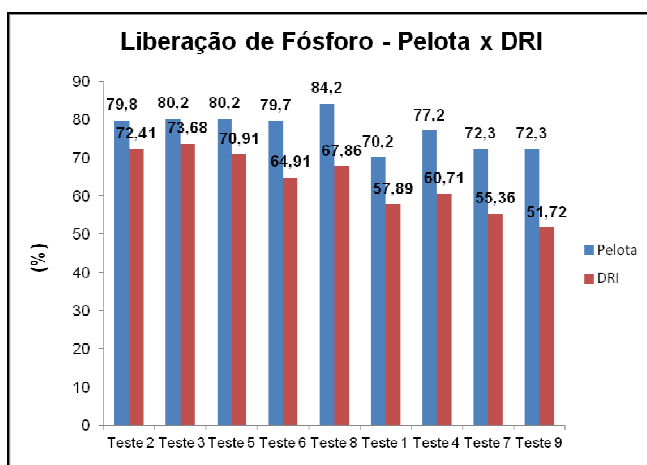


Figura 134 – Resultado da liberação do fósforo nas pelotas e no DRI.

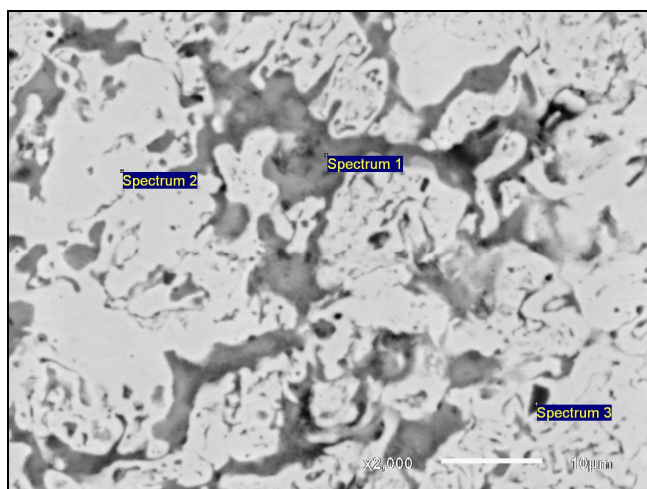


Figura 135 – Micrografia (aumento de 2000x): DRI basicidade de 0,1, temperatura de 1300 °C e tempo de residência de 6,80 min.

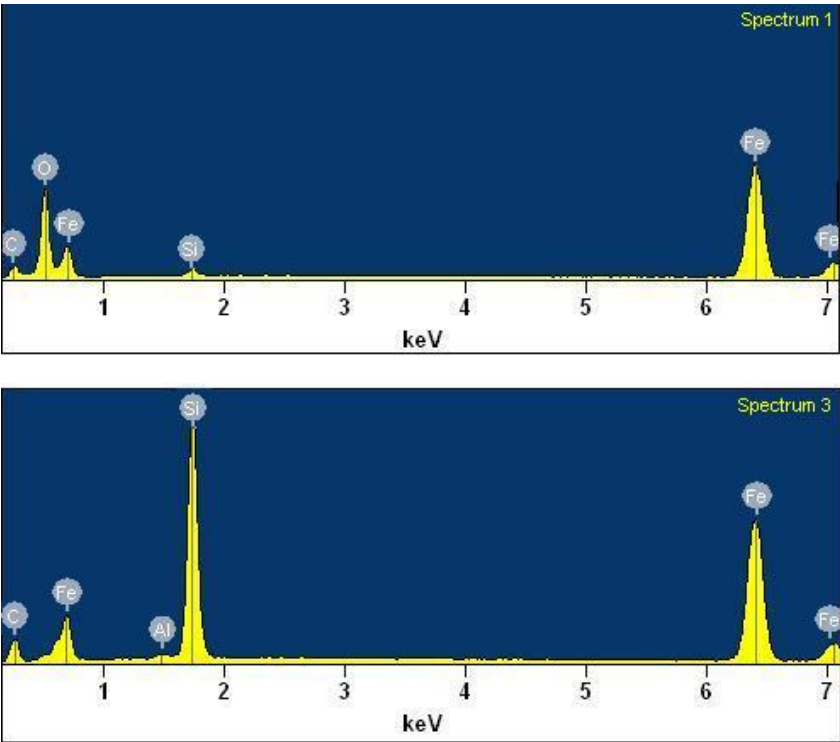


Figura 136 – Análise química por EDS dos *spectrum 1* e 3: DRI basicidade de 0,1, temperatura de 1300 °C e tempo de residência de 6,80 min.

Tabela 39 – Resultado da análise química por EDS: DRI basicidade de 0,1, temperatura de 1300 °C e tempo de residência de 6,80 min.

DRI basB2 = 0,1, T = 1300 °C e t = 6,80 min								
Spectrum 1			Spectrum 2			Spectrum 3		
Elemnts	Peso,%	Atmic,%	Elemnts	Peso,%	Atmic,%	Elemnts	Peso,%	Atmic,%
C	10,80	22,59				C	25,13	54,85
O	33,04	51,88	C	14,41	43,91	Al	0,32	0,31
Si	0,59	0,53	Fe	85,59	56,09	Si	21,21	19,80
Fe	55,58	25,00				Fe	53,34	25,04
Total	100,00		Total	100,00		Total	100,00	

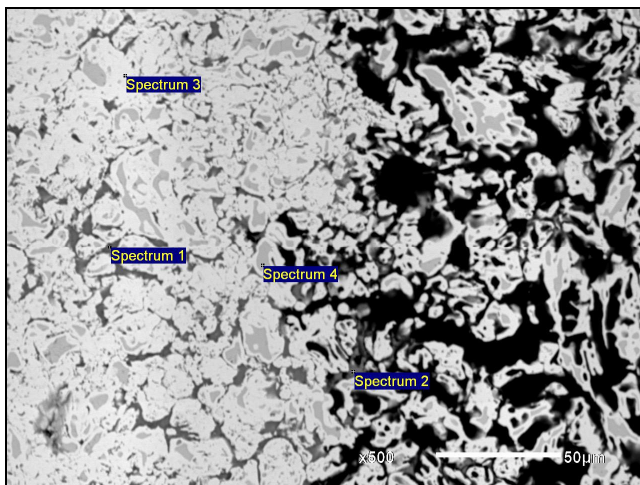


Figura 137 – Micrografia (aumento de 500x): Pelota queimada basicidade de 0,1, temperatura de 1300 °C e tempo de residência de 10,23 min.

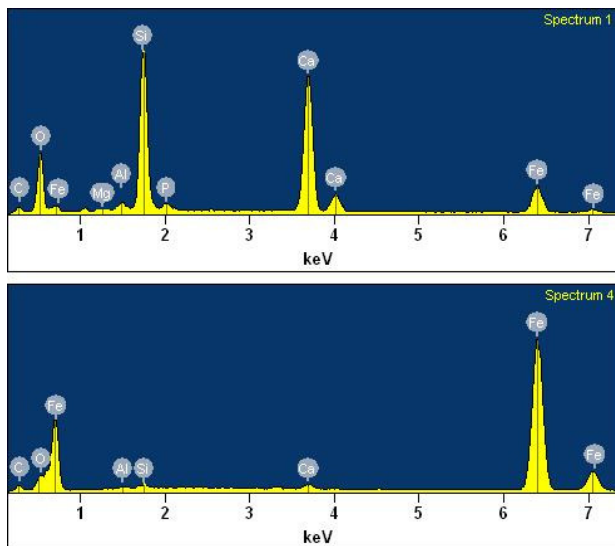


Figura 138 - Análise química por EDS dos *spectrum* 1 e 4: Pelota queimada basicidade de 0,1, temperatura de 1300 °C e tempo de residência de 10,23 min.

Tabela 40 – Resultado da análise química por EDS: DRI basicidade de 0,1, temperatura de 1300 °C e tempo de residência de 10,23 min.

DRI B2 0,1, T = 1300 °C e t = 10,23 min					
Spectrum 1			Spectrum 2		
Elemts	Peso,%	Atmic,%	Elemts	Peso,%	Atmic,%
C	6,01	10,91	C	9,65	19,30
O	43,54	59,35	O	30,47	45,74
Mg	0,47	0,42	Mg	0,51	0,51
Al	0,75	0,60	Al	1,05	0,93
Si	15,23	11,82	Si	13,13	11,23
P	0,70	0,49	P	0,75	0,58
Ca	22,05	12,00	Ca	15,42	9,24
Fe	11,28	4,40	Fe	29,02	12,48
Total	100,00		Total	100,00	

Spectrum 3			Spectrum 4		
Elemts	Peso,%	Atmic,%	Elemts	Peso,%	Atmic,%
			C	7,36	24,57
C	6,21	23,52	O	4,56	11,42
Ca	0,21	0,24	Al	0,29	0,43
Fe	93,58	76,24	Si	0,53	0,75
			Ca	0,72	0,72
			Fe	86,54	62,10
Total	100,00		Total	100,00	

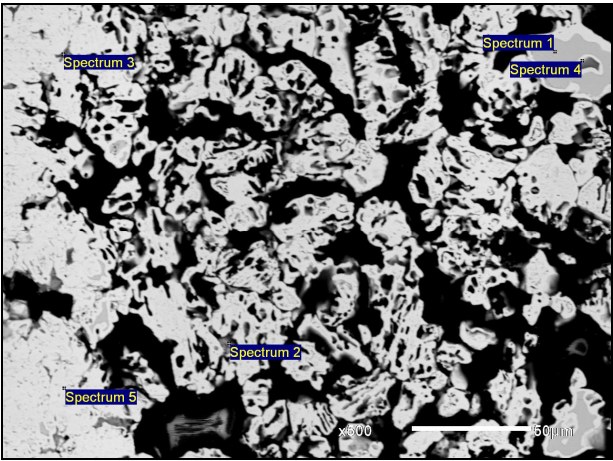


Figura 139 – Micrografia (aumento de 500x): DRI basicidade de 0,5, temperatura de 1340 °C e tempo de residência de 8,53 min.

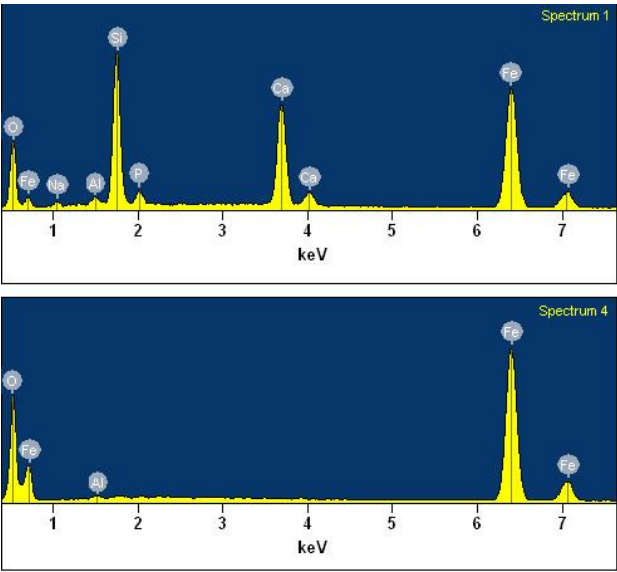


Figura 140 – Análise química por EDS dos *spectrum 1* e 4: DRI basicidade de 0,5, temperatura de 1340 °C e tempo de residência de 8,53 min.

Tabela 41 – Resultado da análise química por EDS: DRI basicidade de 0,5, temperatura de 1340 °C e tempo de residência de 8,53 min.

DRI B2 = 0,5, T = 1340 °C e t = 8,53 min								
Spectrum 1			Spectrum 2			Spectrum 3		
Elemnts	Peso,%	Atmic,%	Elemnts	Peso,%	Atmic,%	Elemnts	Peso,%	Atmic,%
C	5.34	11.98	C	26.23	45.64	C	6.82	13.70
O	27.46	46.26	O	23.83	31.12	O	35.29	53.19
Na	0.74	0.86	Na	0.34	0.31	Na	0.44	0.46
Al	0.67	0.67	Mg	0.08	0.07	Mg	0.78	0.77
Si	12.06	11.58	Al	0.76	0.59	Al	0.82	0.73
P	1.12	0.98	Si	7.84	5.83	Si	10.98	9.42
Ca	12.01	8.08	P	0.46	0.31	P	1.05	0.82
Fe	40.60	19.59	Ca	6.74	3.51	Ca	11.62	6.99
			Fe	33.73	12.62	Fe	32.21	13.91
Total	100.00		Total	100.00		Total	100.00	

Spectrum 4			Spectrum 5		
Elemnts	Peso,%	Atmic,%	Elemnts	Peso,%	Atmic,%
C	4.44	11.03			
O	28.32	52.81	C	6.16	23.40
Al	0.40	0.45	Fe	93.84	76.60
Fe	66.84	35.71			
Total	100.00		Total	100.00	

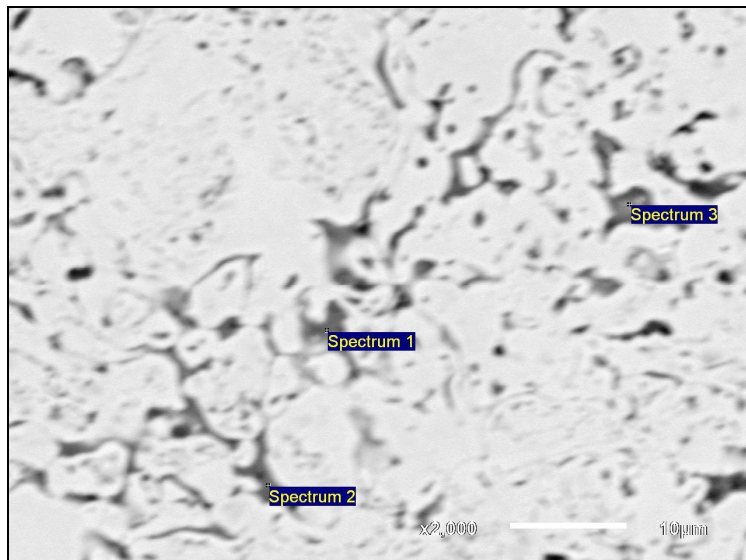


Figura 141 - Micrografia (aumento de 2000x): DRI basicidade de 0,1, temperatura de 1300°C e tempo de residência de 10,23 min.

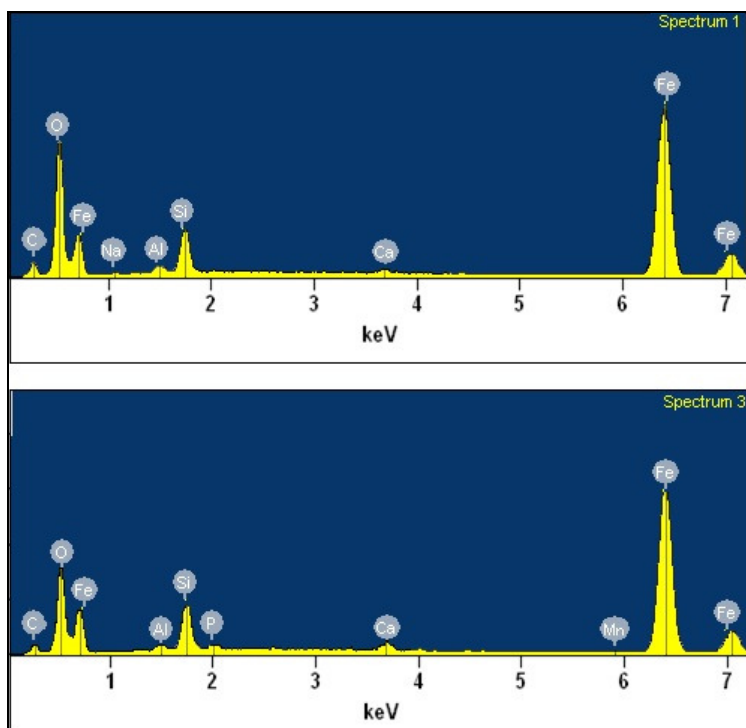


Figura 142 - Análise química por EDS dos *spectrum* 1 e 3: DRI basicidade de 0,1, temperatura de 1300°C e tempo de residência de 10,23 min.

Tabela 42 – Resultado da análise química por EDS: DRI basicidade de 0,1, temperatura de 1300 °C e tempo de residência de 10,23 min.

DRI B2 = 0,1, T = 1300 °C e t = 10,23 min								
Spectrum 1			Spectrum 2			Spectrum 3		
Elemnts	Peso,%	Atmic,%	Elemnts	Peso,%	Atmic,%	Elemnts	Peso,%	Atmic,%
C	8.37	17.78				C	7,35	17,53
O	33.35	53.22				O	24,92	44,65
Na	0.40	0.45	C	7.15	22.26	Al	0,57	0,61
Al	0.69	0.65	O	9.19	21.47	Si	4,70	4,80
Si	3.72	3.38	Si	0.38	0.50	P	0,42	0,39
Ca	0.40	0.26	Fe	83.29	55.77	Ca	0,84	0,60
Fe	53.07	24.26				Mn	0,27	0,14
						Fe	60,93	31,28
Total	100.00		Total	100.00		Total	100,00	

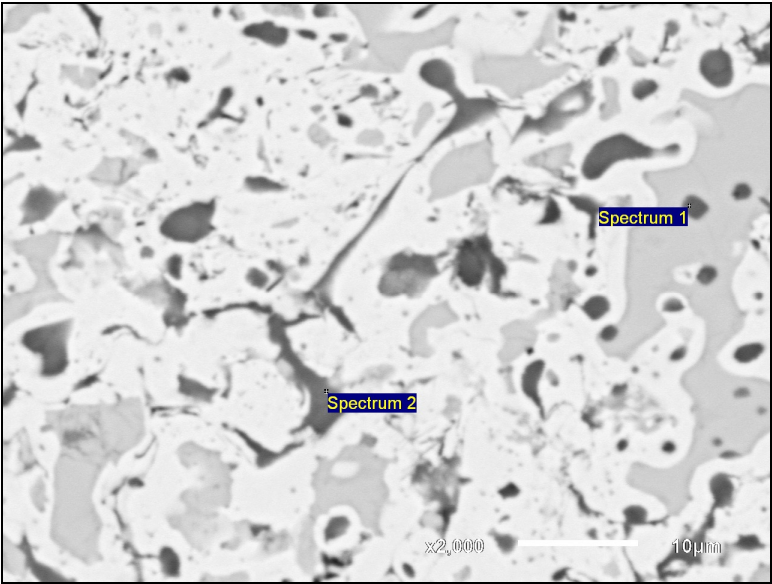


Figura 143 - Micrografia (aumento de 2000x): DRI basicidade de 1,0, temperatura de 1380 °C e tempo de residência de 10,23 min.

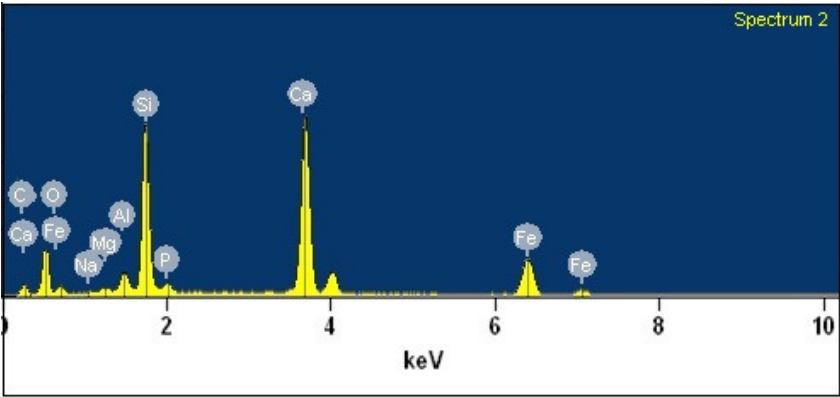


Figura 144 - Análise química por EDS do *spectrum 2*: DRI basicidade de 1,0, temperatura de 1380 °C e tempo de residência de 10,23 min.

Tabela 43 – Resultado da análise química por EDS: DRI basicidade de 1,0, temperatura de 1380 °C e tempo de residência de 10,23 min.

Amostra 8					
Spectrum 1			Spectrum 2		
Elemts	Peso,%	Atmic,%	Elemts	Peso,%	Atmic,%
			C	10,59	19,18
C	11.29	22.07	O	37,52	51,01
O	33.24	48.81	Na	0,18	0,17
Al	0.49	0.43	Mg	0,30	0,26
Si	8.31	6.95	Al	1,65	1,33
P	0.41	0.31	Si	12,82	9,93
Ca	11.87	6.96	P	0,79	0,55
Fe	34.40	14.47	Ca	22,72	12,33
			Fe	13,44	5,23
Total	100.00		Total	100,00	

7.5.3.1.Influência dos Ajustes dos Parâmetros de Processo de Endurecimento para Otimização da Liberação do Fósforo a Qualidade Física e Metalúrgica das Pelotas

A alteração dos ajustes das variáveis do processo de endurecimento das pelotas de minério de ferro (tempo de residência, temperatura e basicidade binária) tem, como demonstrado nesse trabalho, influência significativa sobre a liberação do fósforo. No entanto, é fundamental determinar efeitos de tais ajustes

sobre os parâmetros de qualidade físicas e metalúrgicas dessas pelotas. A Figura 145 apresenta superfícies de respostas com a variação da resistência a compressão das pelotas queimadas e do índice de metalização das mesmas após a redução. Observa-se um sensível aumento da resistência a compressão com o aumento da temperatura e do tempo de residência. Já os índices de metalização apresentam comportamento oposto. As curvas na porção inferior da dessa figura apresentam: a variação da resistência a compressão e do índice de metalização com a basicidade, mantendo-se constante a temperatura e o tempo de residência semelhante ao processo industrial. A resistência a compressão aumenta significativamente em função da basicidade até a basicidade de 0,5 a partir da qual permanece constante. No caso dos índices de metalização há uma queda significativa com a aumento da basicidade.

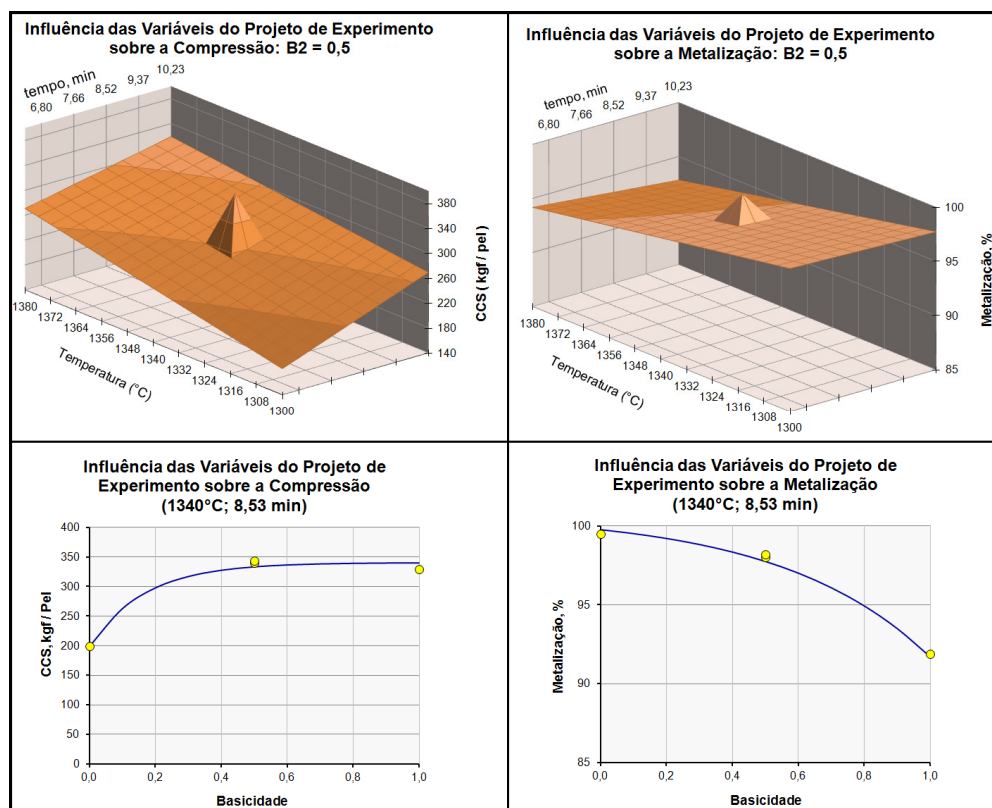


Figura 145 – Variação da resistência a compressão e índice de metalização em função dos ajustes das variáveis do processo de endurecimento das pelotas de redução direta.

As micrografias apresentadas nas Figura 146 a Figura 150 demonstram a evolução do grau de recristalização e coalescimento das microestruturas das pelotas queimadas em função das variáveis de processo. À medida que a temperatura, tempo de residência e basicidade aumentam ocorre uma redução

da porosidade inter e intragranular, em consequência, o aumento da recristalização seguido do coalescimento dos grãos com consequente aumento da resistência física da pelota e redução da metalização pela menor área superficial para contato com a mistura redutora.

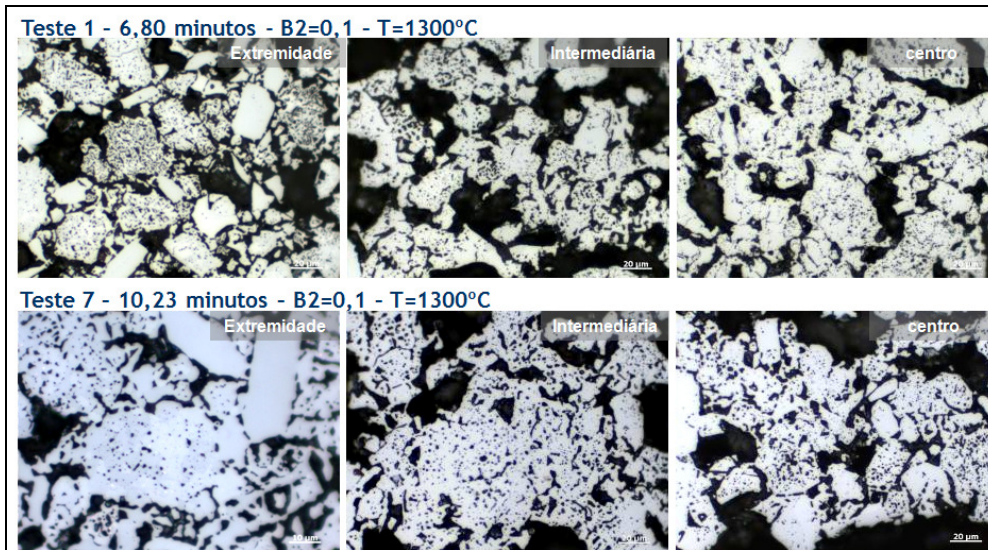


Figura 146 – Microestrutura (aumento de 500x) das pelotas queimadas na temperatura de 1300°C, basicidade 0,1 e nos tempos de 6,80 e 10,23 min.

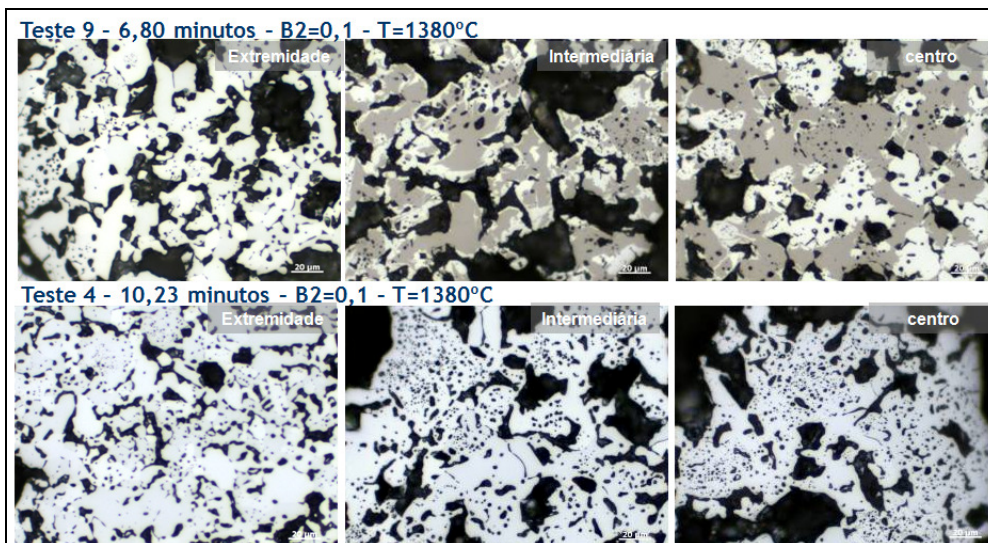


Figura 147 – Microestrutura (aumento de 500x) das pelotas queimadas na temperatura de 1380°C, basicidade 0,1 e nos tempos de 6,80 e 10,23 min.

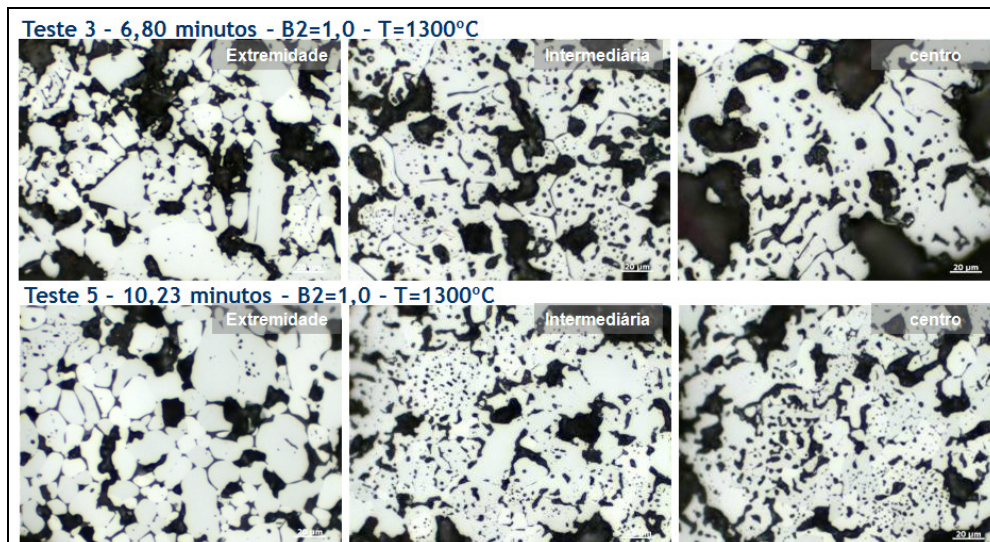


Figura 148 - Microestrutura (aumento de 500x) das pelotas queimadas na temperatura de 1300 °C, basicidade 1,0 e nos tempos de 6,80 e 10,23 min.

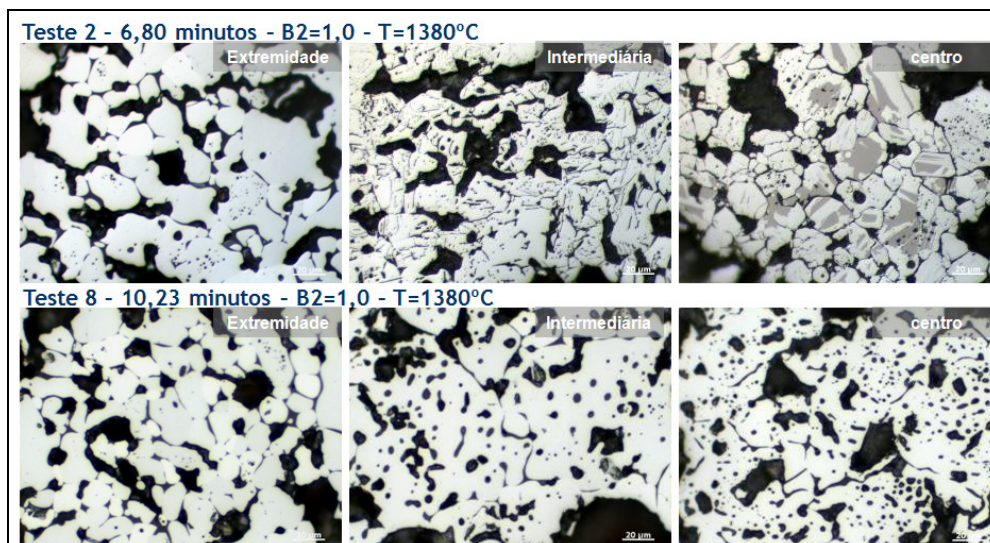


Figura 149 - Microestrutura (aumento de 500x) das pelotas queimadas na temperatura de 1380 °C, basicidade 1,0 e nos tempos de 6,80 e 10,23 min.

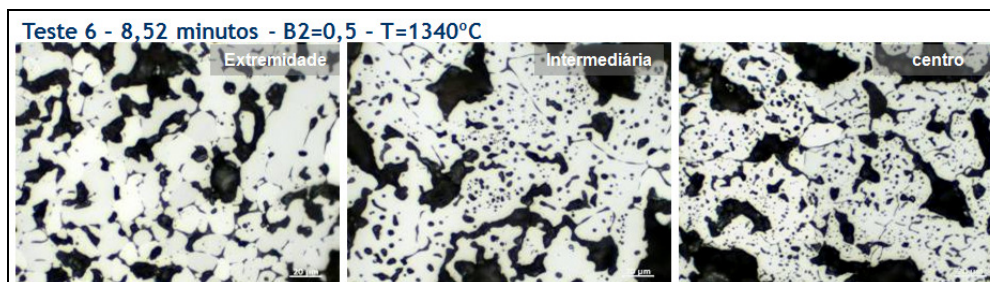


Figura 150 - Microestrutura (aumento de 500x) das pelotas queimadas na temperatura de 1340 °C, basicidade 0,5 e no tempo de 8,52 min.

7.6.

Análise do comportamento do fósforo nas fases escorificadas do DRI no processo de fusão e refino em um forno elétrico a arco experimental

Para avaliação do comportamento das fases escorificadas portadoras de fósforo do DRI no processo de fusão e refino em um forno a arco elétrico semi-industrial, foram planejados experimentos com uma mistura metálica de 70% de DRI e 30% de sucata, composição de carga metálica comumente utilizada por produtores de aço. O DRI foi produzido com 75% para redução direta padrão Samarco e 25% de pelotas para redução direta proveniente de um segundo fornecedor, a tabela 45 apresenta a composição química das pelotas e o percentual de fósforo liberado pelo ataque químico seletivo, assim o fósforo médio liberado foi igual a 62,23%.

Tabela 44 – Especificação do DRI, sucata e composição química do aço objetivo.

Análise Química das Pelotas		
Teores(%)	Samarco	Fornecedor
FeT	67,95	67,96
FeO	0,1	0,3
SiO ₂	1,2	1,28
Al ₂ O ₃	0,43	0,55
CaO	0,74	0,67
MgO	0,26	0,08
P	0,04	0,03
Cr	0,016	0,007
Zn	0,001	0,007
S	0,001	0,016
P liberado	63,3	59,15

O DRI foi produzido em um forno de redução direta industrial e sua composição química encontra-se na tabela, bem como a composição química da sucata de aço 1010 utilizada. O objetivo do experimento era atingir a composição química de um aço médio carbono, cuja composição química encontra-se na tabela 45.

Tabela 45 – Especificação do DRI, sucata e composição química do aço objetivo.

DRI	70%	Sucata	30%	Aço Objetivo	
Teores	%	Teores	%	Teores	%
FeT	91,54			FeT	98,88
SiO ₂	1,46	Si	0,04	Si	0,0024
Al ₂ O ₃	0,55	S	0,023	S	0,0042
CaO	1,14			Cu	0,45
MgO	0,26			Sn	0,0112
P	0,046	P	0,009	P	0,01
Mn	0,081	Mn	0,39	Mn	0,034
TiO ₂	0,069			Cr	0,11
FeM	86,2			Ni	0,45
G.M.	94,17				
C	2,18	C	0,023	C	0,02

Foram estabelecidas duas condições distintas para os testes de fusão e refino , sendo a primeira utilizando a prática operacional adotada comumente pelos aciaristas, cujos parâmetros encontram-se na tabela 46, relativos as corridas 1;2 e 6. A segunda prática com condições consideradas não adequadas a desfosforação e fixação da fósforo nas escórias do FEA, corridas 3;4 e 5. O balanço de massas, abaixo, estima a quantidade de fósforo com potencial para ser incorporado ao banho e o percentual de fósforo auto fluxado com potencial a ser escorificado, considerando que todo o fósforo liberado das pelotas foi auto fluxado. Estas partições serão confirmadas nos testes de fusão e refino.

Tabela 46 – Parâmetros para o projeto de experimentos para fusão e refino em forno semi-industrial.

Testes de Fusão e Refino			
Corridas	Basicidade	FeO	Temperatura
1	3 a 4	16 a 20	<1570C
2	2,5 a 3,5	16 a 20	<1570C
3	2	>20	<1570C
4	<2	17 a 20	<1570C
5	2	<20	<1570C
6	3 a 4	16 a 20	<1570C

Conteúdo de fósforo na Carga metálica:

700 kg DRI; P= 0,046%

300 kg Sucata; P= 0,009%

Massa de fósforo carregado com potencial de ir para o banho:

$$P_{Bn/DRI} = 0,38 \times \frac{0,046}{100} \times 700 = 0,122 \text{ kg/t carga}$$

$$P_{Bn/Sucata} = \frac{0,009}{100} \times 300 = 0,027 \text{ kg/t carga}$$

$$P_{BN} = 0,122 \text{ kg/t carga} + 0,027 \text{ kg/t carga} = 0,149 \text{ kg/t carga}$$

$$P_{BN} = 149 \text{ ppm/t carga}$$

Massa de fósforo carregado auto-fluxado e, portanto, com potencial de ir para a escória:

$$P_{AF} = 0,62 \times \frac{0,046}{100} \times 700 = 0,193 \text{ kg/t carga}$$

$$P_{AF} = 193 \text{ ppm/t carga}$$

Massa total de fósforo carregado:

$$P_{inTotal} = 149 + 193 = 0,342 \text{ Kg / t carga} = 342 \text{ ppm/t carga}$$

O gráfico da figura 151 sumariza o balanço de massa do fósforo fluxado e livre presente nos componentes da carga metálica.

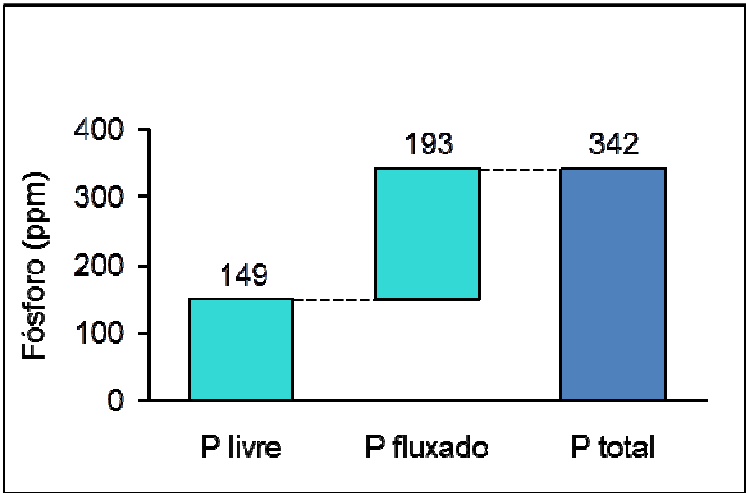


Figura 151 – Balanço de massa do fósforo livre e fluxado presente na carga metálica.

A prática operacional adotada para o forno piloto do IPT; foi determinada em homoteticidade a um FEA industrial, conforme tabela abaixo:

Tabela 47 – Parâmetros operacionais para o FEA experimental em condições homotéticas com forno industrial.

PRÁTICA OPERACIONAL		
	Forno Industrial	Forno IPT
Total Carga Metalica (t)	177,00	
DRI (t)	155,00	0,70
Sucata (t)	35,00	0,30
TaxaDRI(kg/min)	2.719,30	7,80
Aço liq (t)	153,00	0,73
escoira/açoliq	60 - 75	60-75
E.El (kWh)	92,30	400,00
E.El/m	580-610	320,00
P.on	60,40	120,00
Tap to tap	75-85	150-170
Oxigênio (Nm³/h)	2.111,40	11,93
Heel (t)	25,00	*
Lime (Kg)	2.200,00	*
Dolomite (Kg)	2.300,00	*
Cal injetada kg	930,00	*
Total Kg	4.430,00	*

Conforme descrito no capítulo 3; itens 3.6.4.1 e 3.6.4.3 os fornos elétricos modernos possuem um sistema de drenagem do aço líquido localizado em sua soleira, sistema EBT, que permite o vazamento do aço líquido sem riscos de reversão do fósforo da escória pelo aumento da temperatura para o vazamento, sendo a escória com altos teores de fósforo, vertida posteriormente pelo basculamento do forno. No caso do forno experimental este dispositivo não existe, desta forma foi adotado o procedimento de duas escórias, onde após termino do refino do banho, a primeira escória, desfosforante, é retirada pelo basculamento do forno e então adicionada uma segunda escória com caráter redutor para evitar a efervescência do aço no momento do vazamento. Desta forma foram realizadas as seguintes adições: 17 kg cal, 3 kg fluorita, 2,5 kg FeSi, 1,5 kg Al.

As adições de fluxantes foram calculadas em função da basicidade binária e teores de FeO objetivados em cada corrida e dosado junto com o DRI, por uma calha localizada em um orifício na abóboda do forno piloto. O controle da temperatura foi realizado desde a fusão até a etapa de lingotamento, sendo que durante a adição de DRI, fluxante e injeção de oxigênio a temperatura máxima objetivada foi de 1570 °C. As análises de amostras de metal (Si, Mn e P) foram feitas por espectrometria de emissão óptica e as análises de carbono por infravermelho. As amostras de escória foram analisadas por fluorescência de raios-x e o pentóxido de fósforo (P_2O_5) por via úmida. O teor de FeO na escória foi medido durante a corrida por um sensor de imersão tipo Slac, que se baseia no principio das pilhas galvânicas para medir a atividade do oxigenio na escória. A temperatura foi medida por termopares tipo S. O processamento de cada corrida foi desenvolvido conforme a sequencia abaixo:

- Carregamento da sucata 300 kg de sucata no forno e fusão por 45 minutos;
- Adição inicial (6,3 kg) de fluxantes (91% CaO + 9%MgO) e fusão durante 15 minutos para formação de escória sobre a poça de metal líquido;
- Adição de 7,8 kg/minuto de DRI junto com uma quantidade variável de fluxante (0,145 a 0,62 kg/min) em função da basicidade binária durante 90 minutos, com injeção simultânea de oxigênio, 25 a 147 NI/min em função do grau de oxidação objetivado;
- Coleta de amostras de metal 25, 50 e 75 minutos após o início da injeção de oxigênio.
- Coleta de amostra de escória em coquilhas 75 minutos após inicio do sopro;
- Medição do teor de FeO da escória com sensor Slac após cada amostragem;

- Remoção da escória desfosforante;
- Adição de escória redutora;
- Adições de correções;
- Vazamento;
- Lingotamento

7.7.

Análise dos resultados obtidos nos experimentos de fusão e refino

As Tabelas 48; 49 e 50 apresentam um resumo com todos os parâmetros utilizados e resultados das análises químicas do metal e escórias obtidas durante as corridas.

Tabela 48 – Parâmetros operacionais para as corridas experimentais e análise química do metal.

Parâmetros								
Corrida	Vol de O2 (NI/min)	CaO (kg)	MgO (kg)	Fluxante inicial (kg)	Fluxante adicionado com o DRI (kg/min)	Temp média no refino (°C)	FeO na escoria (Slac) (%)	Resultados das análises do metal (%)
1	147							A1: C: 0,057 Si: 0,02 Mn: 0,04 P: 0,008
	147	57	5,5	6,3	0,62	1554		A2: C: 0,030 Si: <0,01 Mn: <0,01 P: 0,008
	147							A3: C: <0,030 Si: <0,01 Mn: <0,01 P: 0,007
2	124							A1: C: 0,06 Si: <0,01 Mn: 0,03 P: 0,010
	124	30	2,9	3,25	0,33	1589	28,3	A2: C: 0,05 Si: <0,01 Mn: 0,01 P: 0,010
	124							A3: C: 0,03 Si: <0,01 Mn: 0,02 P: 0,008
3	100							A1: C: 0,05 Si: <0,01 Mn: 0,01 P: 0,020
	100	13	1,3	1,45	0,145	1537	29,4	A2: C: 0,04 Si: <0,01 Mn: <0,01 P: 0,020
	100							A3: C: 0,03 Si: <0,01 Mn: <0,01 P: 0,020
4	97						43,3	A1: C: 0,018 Si: <0,01 Mn: 0,23 P: 0,009
	50	13	1,3	1,45	0,145	1532	41	A2: C: 0,027 Si: <0,01 Mn: 0,02 P: 0,023
	0						34,4	A3: C: 0,028 Si: <0,01 Mn: <0,01 P: 0,018
5	50						28,1	A1: C: 0,039 Si: <0,01 Mn: 0,03 P: 0,014
	25	26	2,6	2,86	0,29	1541	25,4	A2: C: 0,060 Si: <0,01 Mn: 0,02 P: 0,018
	0						16,6	A3: C: 0,16 Si: <0,01 Mn: 0,03 P: 0,016
6	50						19,1	A1: C: 0,04 Si: <0,01 Mn: 0,03 P: 0,008
	75	40	4,4	4,44	0,44	1551	23,2	A2: C: 0,045 Si: <0,01 Mn: <0,01 P: 0,010
	75						22,2	A3: C: 0,05 Si: <0,01 Mn: 0,03 P: 0,008

Tabela 49 – Análise das escórias por espectroscopia infravermelho.

Elementos (%)	1ª corrida	2ª corrida	3ª corrida	4ª corrida	5ª corrida	6ª corrida
FeO	30	31,1	33,7	27,8	14,7	25
CaO	28,4	26,4	17,1	24,1	36,2	33,9
SiO₂	11,8	13,5	15,7	17,3	17,2	12,5
MgO	3	3,6	5,6	4,4	5	3,6
Al₂O₃	18,2	15,6	18,2	16,8	20,1	17,9
MnO	1,7	2,5	2,6	2	1,6	1,1
P₂O₅	0,53	0,66	0,49	0,78	0,67	0,61
TiO₂	0,52	0,54	0,59	0,69	0,62	0,5
Cr₂O₃	0,55	0,5	0,44	0,33	0,22	0,28
Basicidade	2,41	1,96	1,09	1,39	2,10	2,71

Tabela 50 – Peso de metal produzido por corrida

Corrida	Peso de metal vazado (kg)	Peso de escória vazada (kg)	Peso do metal misturado com escória (kg)
1	813	95	89,5
2	834	92	64
3	821	31	69
4	821	23	155
5	900	38	28
6	937	51	85

Considerando os resultados de incorporação de fósforo obtidos em cada corrida, pode se determinar por balanço de massas, a eficiência da desfoforação, pretendida nas corridas 1; 2 e 6. E o efeito da auto fluxagem do fósforo pela quantidade incorporada deste elemento, analisado no banho metálico ao final da etapa de refino das corridas 3;4 e 5.

Corridas com alto potencial para desfosforação:

Corrida 1:

$$Paço = \frac{0,007}{100} \times 813 = 0,0569kg / t \text{ carga} = 56 \text{ ppm/t aço}$$

Corrida 2:

$$Paço = \frac{0,008}{100} \times 834 = 0,0667kg / t \text{ carga} = 66,7 \text{ ppm/t aço}$$

Corrida 6:

$$Paço = \frac{0,008}{100} \times 937 = 0,0749kg / t \text{ aço ou } 74,9 \text{ ppm/t aço}$$

Considerando que havia 149 ppm de fósforo livre com potencial de ir para o banho, a eficiência de desfosforação em cada uma das três corrida foi de 62,4%; 55,2%; 50%; conforme o gráfico da Figura 152. E ainda pode se afirmar o fósforo fluxado foi incorporado diretamente a escória por estar ligado e em um condição termodinâmica bastante favorável. Os teores de FeO e basicidade binária, planejados para cada corrida, não foram atingidos, devido ao arraste de parte dos agentes fluxantes pelos gases gerados no interior do forno, durante o carregamento da mistura DRI + Fluxantes pelo furo da abóboda, vide fotos no Anexo H. Este fato pode ter colaborado para a não obtenção de eficiência maiores de desfosforação.

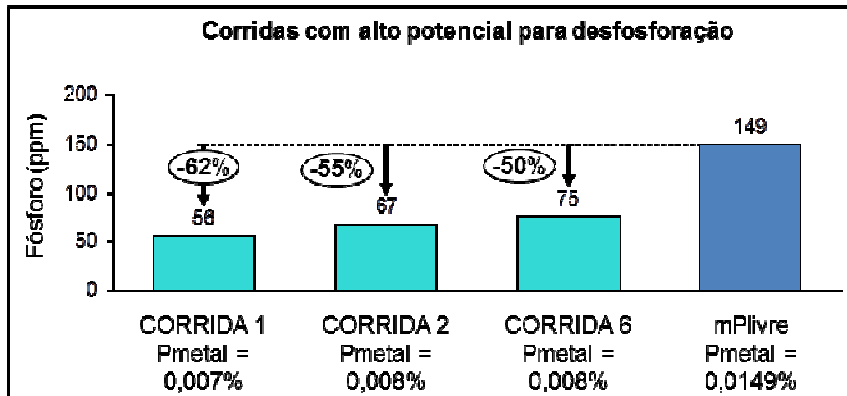


Figura 152 – Balanço de massa do fósforo da carga metálica vs carga líquida – corridas com alto potencial de desfosforação.

Corridas com baixo potencial de desfosforação:

Corrida 3:

$$P_{aço} = \frac{0,002}{100} \times 821 = 0,1642 \text{ kg / t aço} = 164 \text{ ppm/t aço}$$

Corrida 4:

$$P_{aço} = \frac{0,018}{100} \times 821 = 0,148 \text{ kg / t aço} = 148 \text{ ppm/t aço}$$

Corrida 5:

$$P_{aço} = \frac{0,016}{100} \times 821 = 0,144 \text{ kg / t aço} = 144 \text{ ppm/ t aço}$$

Como havia 149 ppm de fósforo livre com potencial de ir para o banho, a eficiência de desfosforação em cada uma das três corridas foi de -10%; 0,67%; 3,35%, respectivamente; conforme observado na Figura 153.

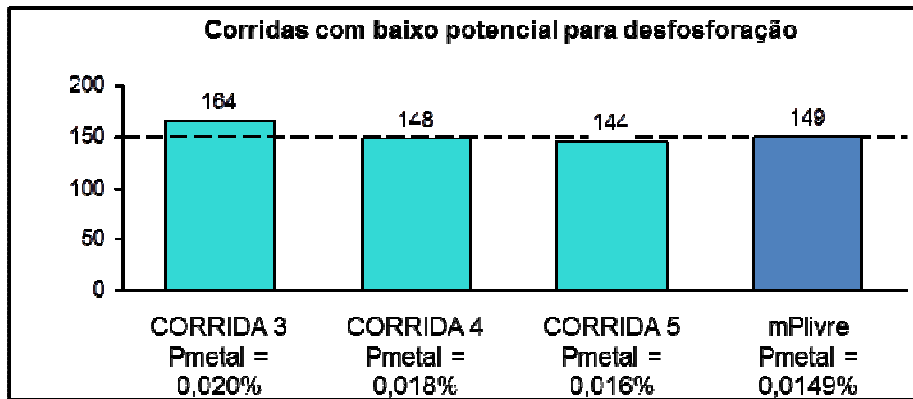


Figura 153 – Balanço de massa do fósforo da carga metálica vs carga líquida – corridas com baixo potencial de desfosforação.

Assim conclui-se que o fósforo livre contido sucata e não liberado no DRI foi incorporado em sua totalidade no banho, como expectativa inicial e todo o fósforo fluxado foi transferido para a escória. Refazendo o balanço de massas para que a especificação do fósforo no metal fosse atingida, seria necessário que 70,5% do fósforo contido no DRI fosse liberado e escorificado no processo de endurecimento. Conforme cálculos abaixo:

$$P_{BN} = Y \text{ kg } P_{DRI} / t \text{ c arg } a + 0,027 \text{ kg } P_{sucata} / t \text{ c arg } a = 0,100 \text{ kg } / t$$

$$Y \text{ kg } P_{DRI} / t \text{ c arg } a + 0,027 \text{ kg } P_{sucata} / t \text{ c arg } a = 0,122 \text{ kg } / t$$

$$Y \text{ kg } P_{DRI} / t \text{ c arg } a = 0,095 \text{ kg } / t \text{ c arg } a$$

$$P^{Bn}/_{DRI} = X \times \frac{0,046}{100} \times 700 = 0,095 \text{ kg } / t \text{ carga}$$

$$P^{Bn}/_{Sucata} = \frac{0,009}{100} \times 300 = 0,027 \text{ kg } / t \text{ carga}$$

$$X = \frac{0,095 \times 100}{0,046 \times 700} = 29,5\%$$

Os monógrafos abaixo, Figuras 154 e 155, indicam as condições de processo e composição química, basicidade binária, necessários para atingir o

nível de liberação do fósforo no processo de endurecimento suficiente para atingir a especificação do aço em questão.

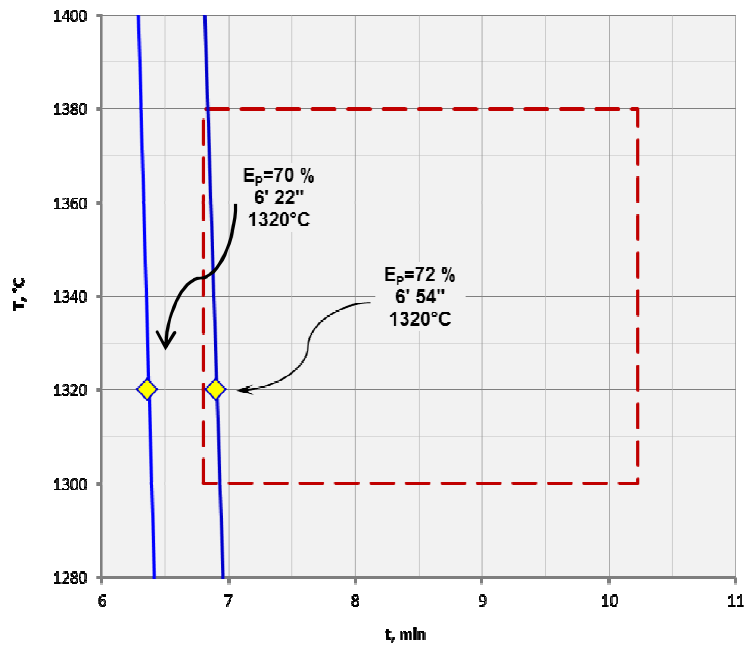


Figura 154 - Parâmetros processo de endurecimento; temperatura versus tempo de residência para 70,5% de liberação do fósforo na pelota e consequentemente no DRI.

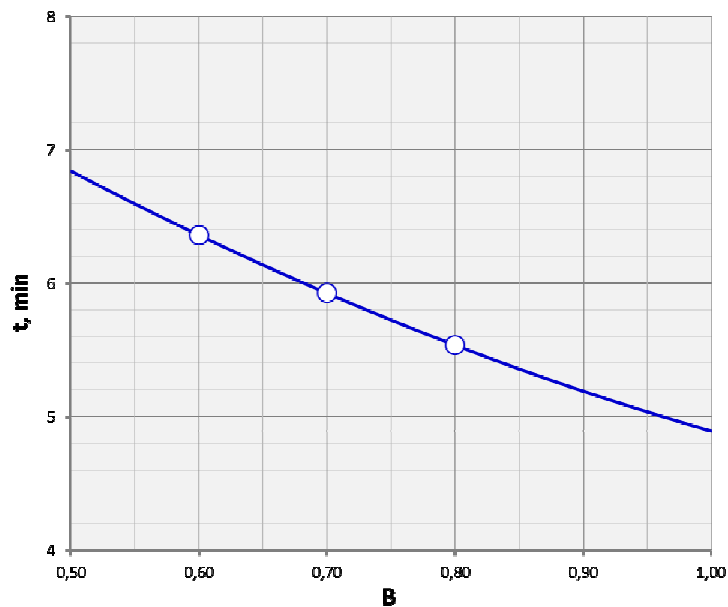


Figura 155 - Parâmetros processo de endurecimento; basicidade binária em função da temperatura de queima; para 70,5% de liberação do fósforo na pelota e consequentemente no DRI.