

AVALIAÇÃO COMPARATIVA DA ADIÇÃO DE ANTRACITO E CARVÃO DE CELULIGNINA NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E METALÚRGICAS DO SINTER DA CSN¹

*Sidiney Nascimento Silva²
David Nunes Gonçalves²
Fernando Vernilli Junior³
Daltro Garcia Pinnati³
Saulo Giovanni Pereira Castro³
Eduardo Saito³
Elson Longo⁴*

Resumo

No presente estudo avaliou-se, comparativamente ao sinter padrão, o desempenho mecânico e metalúrgico de sinters com adição (0,05%) de Antracito ou de Carvão CBT (celulignina). As propriedades mecânicas foram avaliadas por ensaios de Thumblers, simulando o carregamento do Alto Forno, e de Shatter, simulando as condições de transporte e queda. As propriedades Metalúrgicas foram avaliadas pelos ensaios de R.I. e R.D.I. onde são obtidas a redutibilidade do sinter e a capacidade de geração de finos em ambientes redutores. Por fim avaliou-se a permeabilidade à um fluxo gasoso dos sinters produzidos. A adição de antracito resultou em menor resistência à queda em comparação com o sinter padrão apesar de apresentar o melhor resultado nos ensaios de Thumblers (Índice de Abrasão) e R.D.I.. O sinter com adição de carvão CBT apresentou resultado inferior no ensaio de R.D.I. (maior geração de finos em ambientes redutores), sendo que o mesmo revelou, simultaneamente, os melhores resultados nos ensaios de Shatter, Thumblers -Índice de Tamboramento, R.I. e permeabilidade ao fluxo gasoso.

Palavras-chave: Aglomeração; Redução; Sinter; Celulignina.

¹ *Contribuição técnica ao XXXVII Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 18 a 21 de setembro de 2007, Salvador - BA, Brasil.*

² *Companhia Siderúrgica Nacional*

³ *USP-Escola de Engenharia de Lorena*

⁴ *CMDMC-Centro Multidisciplinar de Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos*

Introdução.

No caso particular da CSN, a carga do Alto Forno é composta de aproximadamente 70% de sinter e 30% de minério de ferro. Essa desce em direção às regiões inferiores e de temperaturas mais elevadas em atmosfera de CO, gerado na zona de combustão. Na zona de combustão, na região das ventaneiras, o CO é gerado a partir da reação dos redutores (coque metalúrgico, “small coke”, e finos de carvão) com o ar quente soprado pelas ventaneiras, (Reação de Boudouard), dada pela Equação I:



Na região das cubas (das ventaneiras até o topo do forno) ocorrem as Reações de redução indireta, conforme as equações de (II) à (V):



O CO₂ produzido nessas reações pode ser reduzido a CO, segundo a Reação de Boudouard. Todas as reações são termodinamicamente favorecidas, em toda a faixa de temperatura da região das cubas, exceto a Reação IV que somente é verificada abaixo de 610 °C.

Os gases liberados no topo do Alto Forno apresentam temperatura média de 200 °C e pressão de 1,5 atm. Um aumento nessa pressão de saída tende a aumentar a tendência termodinâmica da reação de re-precipitação do carbono e formação de CO₂ a partir do CO, nos gases da cuba. Entretanto, os gases de alto forno não saem em equilíbrio termodinâmico com os óxidos de ferro ou com o carbono.

Nesse contexto, um dos parâmetros de processo mais importantes é o rendimento do gás de alto forno, η_{CO} , definido pela Equação (VI):

$$\eta_{CO} = \%CO_2 / (\%CO_2 + \%CO). \quad (VI)$$

O rendimento do processo de redução da carga ao longo do alto forno é, então, diretamente dependente da reação gás-sólido, ou seja, gás redutor e carga.

A cinética da reação está diretamente relacionada com a reatividade do sólido e permeabilidade do sólido quando submetido ao fluxo de gases redutores. A permeabilidade da carga é, por sua vez, dependente da permeabilidade intrínseca das matérias primas, resistência à degradação e do padrão de distribuição de carga.

A permeabilidade da carga, relacionada à menor queda de pressão ao longo de seu leito, a uniformidade do fluxo gasoso ao longo da seção do forno, dependente da uniformidade granulométrica da carga, a maior área superficial específica possível,

dependente do nível de porosidade aberta da carga, são fatores relacionados à otimização da cinética de redução no alto forno.

No caso da CSN o valor típico do rendimento do gás de alto forno (Equação VI) é de 51% e uma nova rota tecnológica se faz necessário para obtenção de valores superiores

Dado que o sinter a principal carga portadora de ferro utilizada na CSN, otimizar suas propriedades físicas e químicas almejando a produção de um sinter poroso, com alta resistência mecânica, baixa susceptibilidade à desintegração durante redução a baixas temperaturas, alta redutibilidade e com excelentes características de fusão/redução consiste em uma estratégia tecnológica necessária para redução dos custos dos altos fornos. Principalmente no tocante aos custos relacionados com combustíveis redutores: coque e “small coque”, adicionados pelo topo; e carvão, soprado pelas ventaneiras, pois esses combustíveis são os principais componentes na matriz dos custos de produção de gusa em altos fornos.

Nos últimos anos o preço dessas matérias-primas aumentou vigorosamente, impulsionado por uma alta demanda do mercado, de cerca de US\$ 70 para valores superiores a US\$ 500, sendo que o aumento de 1% no rendimento do gás de Alto Forno equivale a uma redução de cerca de 7 Kg no “Coke Rate”, o que resulta em uma redução de custo da ordem de US\$ 18,7 milhões / ano, para o caso da CSN .

A redutibilidade ou características de redução de um sinter foram consideradas como um fator primário no julgamento da qualidade relativa de um sinter. Entretanto foi compreendido que uma boa redutibilidade não pode estar associada à menores valores de resistência mecânica devido a possibilidade de moagem da carga reduzir drasticamente a permeabilidade carga aos gases presentes no Alto Forno.

Sob esse enfoque os resultados das propriedades físicas (resistência mecânica e permeabilidade aos gases) e químicas (redutibilidade e degrabilidade) do sinter produzido devem ser analisados em conjunto.

A avaliação das propriedades mecânicas de sínteres é realizada seguindo as normas elaboradas com intuito de simular as condições de armazenamento e transporte do sinter desde a produção nos Fornos de Sinterização até o carregamento em Altos Fornos. Para avaliação da resistência à queda e o transporte são utilizados os ensaios de “Thumblar Test” e “Shatter Test”.

O ensaio de “Shatter Test” teve que ser aplicado na CSN devido o distanciamento dos valores de “Thumblar Test” isoladamente. Esse ensaio aproximou os valores laboratoriais da realidade devido ao fato do armazenamento e carregamento do sínter ser realizado pelas esteiras de transporte do pátio de matérias primas.

Outro ensaio que avalia as alterações na granulometria dos sínteres, porém após um intervalo em atmosfera redutora e alta temperatura (500°C), é o ensaio de RDI onde é determinado o Índice de Degradação sob Redução. A partir desse dados pode-se prever a quantidade de finos gerados na região do topo dos Alto fornos.

O ensaio de RI que revela o índice de redutibilidade dos sínteres permite prever a reatividade do sínter em atmosfera redutora e alta temperatura. Pois é obtida a variação da massa devido à reação de redução.

Ressalta-se o caráter essencialmente relativo da análise dos resultados obtidos em escala piloto e precisam ser analisados em conjunto.

No processo de sinterização, a adição de finos de coque contribui na formação de poros abertos e a alteração da quantidade desses poros é realizada com modificações no teor de coque, de modo que maiores teores de combustível aumenta a temperatura de sinterização e (em função da redução da viscosidade da fase líquida) reduz a porosidade.

A utilização de fontes de carbono com maior cinética de reação, no caso a celulignina, na etapa de elaboração do sinter surge como uma proposta de uma nova rota tecnológica, pois a sua adição resulta em maior quantidade de poros originados em sua combustão e, conseqüentemente, na saída dos gases gerados.

O presente estudo é uma avaliação comparativa das propriedades mecânicas e metalúrgicas de sínteres com pequenas adições de duas fontes de carbono (antracito e celulignina) e alterações nos teores de fundentes com menor granulometria sendo o sinter padrão da CSN como referência.

Materiais e Métodos.

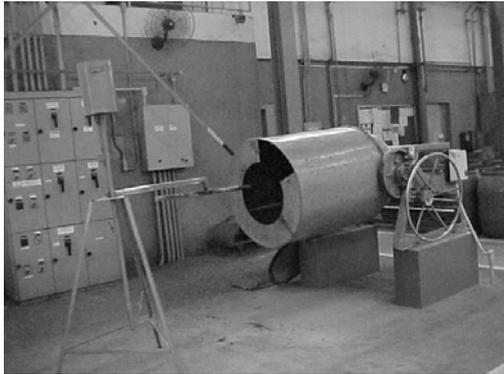
Foram preparadas no total 3 bateladas de sinter em escala piloto (120 kg cada) sendo que uma com as características de composição e granulometria do sinter padrão da CSN e as outras com adições de 0,5% de antracito ou celulignina.

A Tabela I exhibe a composição da mistura estabelecida como Sinter Padrão.

Tabela I: Composição do Sinter Padrão.

Granulometria (mm) (%)	SINTER FEED(%)	RETORNO (%)	DOLOMITO (%)	CALCÁRIO (%)	MOINHA (%)	CAL (%)	TOTAL (%)
6,35	6,07	0,00	0,00	0,00	0,00		
5,00	5,56	2,87	0,00	0,00	0,00		
3,00	12,50	12,64	0,25	0,00	0,00		
1,00	14,53	9,19	2,03	0,00	0,00		
0,30	11,42	2,30	0,87	0,00	3,11		
0,106	14,17	0,86	0,81	8,51	1,33		
<0,106	7,95	0,86	0,00	0,00	0,00		
TOTAL	72,20	28,73	3,96	8,51	4,44	2,16	120,00
% EM PESO	60,17	23,94	3,30	7,09	3,70	1,80	100,00

As formulações foram preparadas em misturador piloto (Figura 1. a) e hidratadas (5,5%) para formação de micro-pelotas. Essa etapa, realizada para todas as misturas, reproduz a condição da preparação industrial do sinter. Os sínteres foram obtidos na planta de Sinterização Piloto da CSN (Figura 1. b).



(a)



(b)

Figura 1(a) e (b) – Misturador e Sinter Piloto.

As principais propriedades metalúrgicas dos sinteres produzidos em escala piloto foram caracterizadas segundo os seguintes ensaios:

- i) “Thumblér”: mede a resistência ao tamboramento, Figura 2. (Normas de referência: JIS-8712, ASTM-E-279).

Nesse ensaio, uma amostra de 20 kg de sinter é colocada em um equipamento (figura 2) com uma câmara cilíndrica e realiza 200 revoluções (tamboramento) para simulação da degradação abrasiva.

Por fim o material é peneirado em faixas granulométricas de forma a obter os valores necessários para o cálculo dos seguintes parâmetros:

- Índice de Tamboramento (I.T.): relação percentual entre a massa de material acima de 6,35 mm e a massa total da amostra;
- Índice de Abrasão (I.A.): relação percentual entre a massa de material abaixo de 0,5 mm e a massa total da amostra.

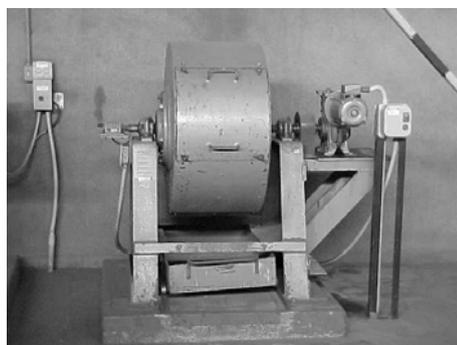


Figura 2 –“Thumblér Test”.

ii) “Shatter Test”: mede a resistência à queda. (Norma de referência: JIS-8711).

Nesse ensaio 15 kg de sinter é submetido a quatro quedas de 2 metros de altura cada, para simular o impacto presente no empilhamento do sinter no pátio, Figura 3.

Após o ciclo de quedas, o material é peneirado e o resultado é expresso em termos da relação percentual entre a massa de material acima de 9,5 mm e a massa total da amostra (resistência à queda – R.Q.).

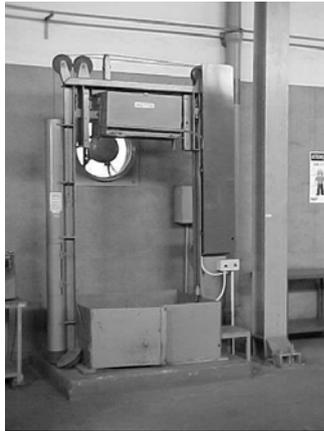


Figura 3 – “Shatter Test”.

iii) Índice de degradação sob redução (R.D.I.): mede a geração de finos dos sinteres em ambientes redutores (Normas de referência: ISO-4696-2 e ISSO-3082-150).

Nesse ensaio, 500g de sinter, entre 16 e 19 mm, é submetida em atmosfera composta de 20% CO₂, 20% CO, 58% N₂ e 2% H₂, durante 2 horas a 500°C, Figura 4, e após o resfriamento, o material é colocado no equipamento de “Tumbler test” para 900 revoluções, O resultado é expresso em termos da relação percentual entre a massa de material abaixo de 0,5mm e a massa total da amostra.

iv) Redutibilidade (RI): mede a capacidade de redução do sinter pela perda de oxigênio sob atmosfera redutora (Normas de referência: ISO-7215, ABNT-NBR-11296).

Nesse ensaio, uma amostra de 500g de sinter, entre 16 e 19 mm, é disposta em atmosfera composta de 30% CO e 70% N₂, durante 3 horas a 900°C. O resultado é expresso em termos da perda de massa percentual da amostra, Figura 4.



Figura 4 – Ensaio de R.D.I. e R.I.

Visando a avaliar diretamente a eficiência dos agentes nucleantes de microporos no aumento da permeabilidade do sinter, foram realizadas simulações de fluxo gasoso, em equipamento ilustrado na Figura 5.

A avaliação de permeabilidade é realizada dispendo uma coluna de 300 mm de altura de sinter é em um vaso cilíndrico de 500 mm de diâmetro e 740 mm de altura. A coluna de sinter é percolada por um fluxo de ar comprimido com pressão de sopro variável de 1962 a 49050 Pa. Pontos de leitura de pressão são posicionados nas alturas de 50, 100, 150 200 e 250 mm da fonte do gás com a pressão inicial escolhida. Esse ensaio fornece a queda de pressão ao longo da camada de sinter.

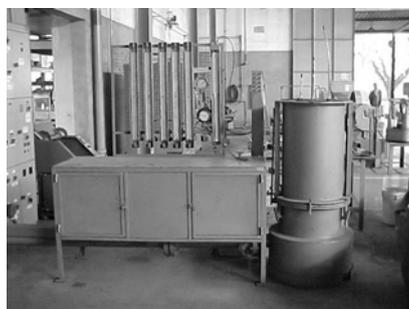


Figura 5 – Simulador de fluxo gasoso.

Resultados e discussão.

Ensaio de “Tumbler”

Os dados obtidos com o ensaio de tamboramento são apresentados na Tabela II.

Tabela II – Resultados do ensaio de “Tumbler”.

	I.A.*	I.T.**
Padrão	4,85%	72,00%
3	4,25%	75,00%
4	4,65%	79,90%

*I.A. - índice de abrasão.

**I.T. - índice de tamboramento.

Como pode ser observado, Tabela II, os índices de abrasão não apresentaram diferenças significativas, no entanto o sinter com adição de carvão de celulignina apresentou valor superior de índice de tamboramento.

Ensaio de queda ("Shatter").

Os resultados dos ensaios de "Shatter" são dados na Tabela III.

Tabela III: resultado do ensaio de "Shatter".

Sínter	Resistência à queda ("Shatter")
Padrão	79,00%
3	74,00%
4	83,50%

O ensaio de resistência à queda revelou que o sinter com adição de carvão de celulignina apresenta melhor resistência mecânica. Esse dado revela que a criação de microporos originados na decomposição de alta cinética desse combustível na etapa de sinterização não afeta a resistência mecânica final.

Ensaio de redutibilidade (R.I.) e índice de degradação sob redução (R.D.I.).

Os resultados de redutibilidade e da degradação sob redução são dados na Tabela IV.

Tabela IV: Resultados dos ensaios de R.I e R.D.I.

	R.I.***	R.D.I.****
Sinter Padrão	67,00%	31,50%
Antracito	69,50%	24,50%
CBT	71,00%	37,50%

***R.I. - Índice de redutibilidade.

****R.D.I. - Índice de degradação sob redução.

Em relação à reatividade, o ensaio de R.I. revela que os dois sínteres apresentam maior reatividade que o padrão, sendo que o sinter com carvão de celulignina teve melhor resultado. O ensaio de R.D.I. apresenta-se como um parâmetro para diferenciar os sínteres e nesse aspecto o sinter com melhor comportamento

(melhor resistência mecânica após um intervalo em atmosfera redutora e 500°C) foi o sinter com adição de antracito.

Esses ensaios exigem avaliação em conjunto com os resultados de permeabilidade, apresentados a seguir.

Ensaio de permeabilidade ao fluxo gasoso

As figuras 6(a), 6(b), 7(a) e 7(b) exibem a perda de pressão ao longo de diferentes camadas de sinteres (de 50 a 200 mm). Os valores revelam que a adição de carvão de Celulignina (simbolizado como CBT) apresentou melhores valores de permeabilidade.

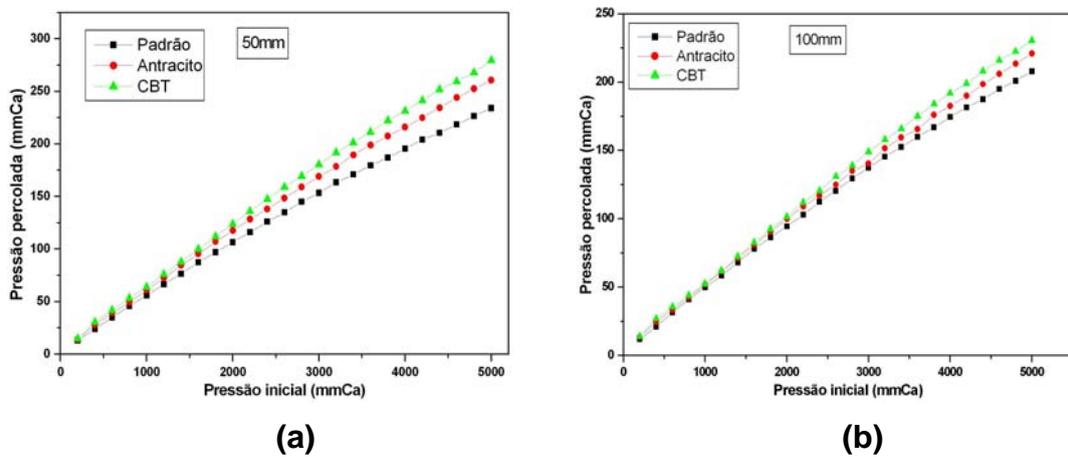


Figura 6(a) e (b). Permeabilidade ao fluxo gasoso nos sinteres na camada de 50 mm e 100 mm, respectivamente.

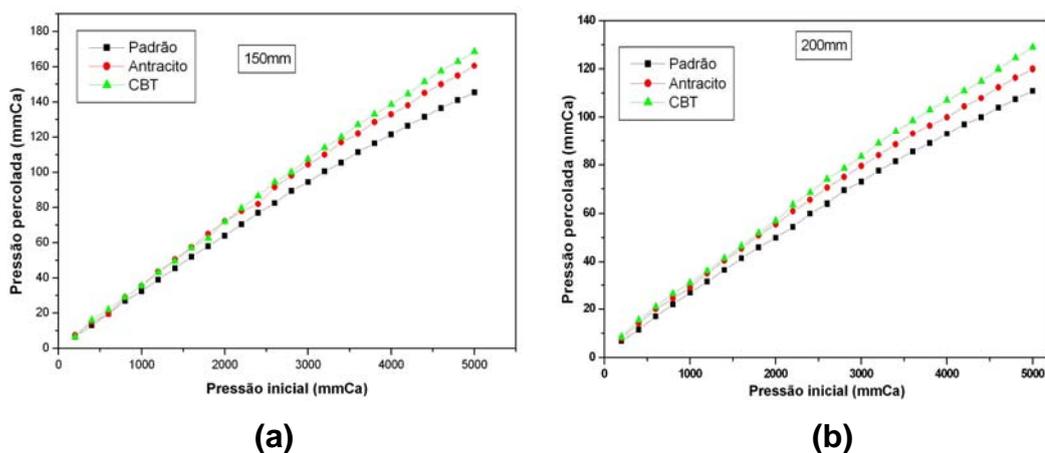


Figura 7(a) e (b). Permeabilidade ao fluxo gasoso nos sinteres na camada de 150 mm e 200 mm, respectivamente.

A Figura 8 exibe a permeabilidade ao fluxo gasoso entre os sinteres produzidos com a pressão inicial de 5×10^3 mmCa.

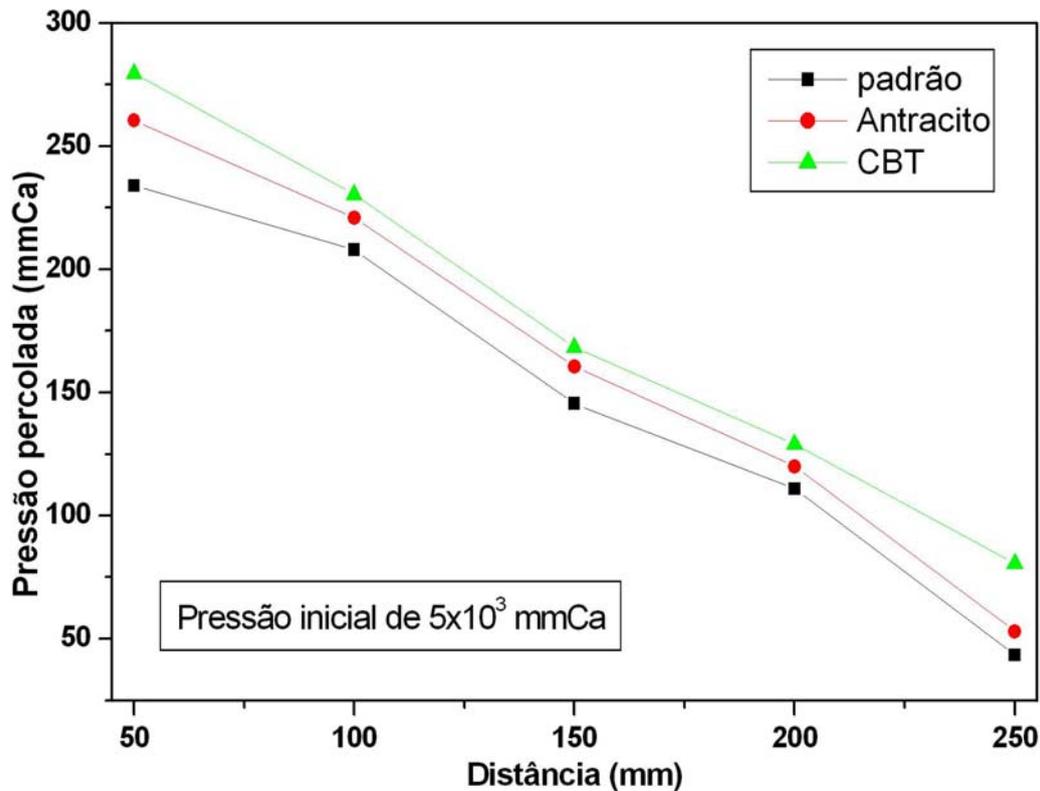


Figura 8. Permeabilidade ao fluxo gasoso nos sinteres com pressão inicial de 5×10^3 mmCa.

Os ensaios de permeabilidade de fluxo revelam que houve aumento significativo da permeabilidade do sinter com adição de celulignina ao longo de toda a camada do sinter(Figura 6.(a), 6(b), 7(a) e 7(b)).

Os dados obtidos pelos ensaios de R.I. e R.D.I. em associação com os valores de permeabilidade sinteres produzidos revelam que apesar do sinter com adição de carvão CBT apresentar maior índice de degradação em atmosfera redutora o mesmo apresenta maior permeabilidade e maior reatividade (R.I) em relação ao sinter padrão e ao sinter com adição de antracito.

Conclusões

Como conclusões principais do presente estudo, pode-se concluir que:

- i. A adição de antracito resultou em menor resistência à queda em comparação com o sinter padrão apesar de apresentar o melhor resultado nos ensaios de Thumler (Índice de Abrasão) e R.D.I..

- ii. O sinter com adição de carvão CBT apresentou resultado inferior no ensaio de R.D.I. (maior geração de finos em ambientes redutores), sendo que o mesmo revelou, simultaneamente, os melhores resultados nos ensaios de Shatter, Thumblor -Índice de Tamboramento, R.I. e permeabilidade ao fluxo gasoso.

- [1] VERNILLI JUNIOR, F.; SILVA, S. N.; PINATTI, D. G.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; MAZINE, A. Sinter com Permeabilidade Controlada. In: XXXV Steelmaking and Raw Materials Seminar, 2005, Florianópolis. Anais XXXV Steelmaking and Raw Materials Seminar. São Paulo: ABM, 2005. V. 1. p. 374-388.
- [2] STRASSBURGER, J. H. et. al. Blast furnace – theory and practice. 3rd edition. Gondon and Breach Science Publishers. New York, 1984. V. 1 and 2.
- [3] TAMBASCO, J. A. Redução de minério de ferro em alto forno. ABM. Brasília, 1973.