

AVALIAÇÃO DA AUTORREDUÇÃO DE BRIQUETES DESENVOLVIDOS A PARTIR DE CAREPA E DIFERENTES MATERIAIS REDUTORES¹

Jakson Mattiello²
 Maurício Bagatini³
 Eduardo Osório⁴
 Antonio Cezar Faria Vilela⁵

Resumo

O presente trabalho buscou avaliar a autorredução de briquetes gerados a partir de carepa e diferentes materiais redutores, para uso em forno elétrico a arco. Os dois tipos de agentes redutores utilizados foram carvão vegetal e coque de petróleo. Os briquetes foram submetidos a ensaios de aquecimento em forno mufla nas temperaturas de 1.200°C e 1.260°C e tempos de 10 minutos, 20 minutos e 30 minutos em condições de atmosfera ambiente (ar). Para avaliação da autorredução dos briquetes foram realizadas as análises de carbono, via úmida e Mössbauer. Os briquetes constituídos de carepa e carvão vegetal tiveram um grau de conversão de carbono maior que os briquetes produzidos com coque de petróleo, se mostrando mais eficientes para utilizações que necessitem ser realizadas em curto intervalo de tempo. Também verificou-se que a reação de redução ocorreu de forma topoquímica, provavelmente devido aos gradientes térmicos encontrados no interior do briquete.

Palavras-chave: Briquetes autorredutores; Carepa; Redutores; Reciclagem.

STUDY OF THE SELF REDUCING BRIQUETTES PRODUCED FROM MILL SCALE AND DIFFERENT REDUCING MATERIALS

Abstract

This study evaluated the self reducing briquettes generated from mill scale and different reducing materials for use in electric arc furnaces. The two reducing agents used were charcoal and petroleum coke. The briquettes were submitted to heating in a muffle furnace at temperatures of 1200 and 1260 ° C for periods of 10, 20 and 30 minutes under the conditions of ambient atmosphere (air). For evaluation of the Self Reducing briquettes, the methods used were carbon, Mössbauer and wet analysis. The briquettes made from mill scale and charcoal had a greater degree of carbon conversion than the briquettes produced from petroleum coke, proving to be better for uses that need to be done in a short period of time. It was also found that the reduction reaction occurred topochemically, probably due to thermal gradients found within the briquette.

Key words: Self reducing briquette; Mill scale; Reducing; Recycling.

¹ Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

² Graduando do curso de Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, (Porto Alegre-RS).

³ Eng. Metal., Doutorando do Programa de Pós-Graduação em Eng. de Minas, Metalúrgica e de Materiais, PPGEM; LASID; UFRGS, (Porto Alegre-RS)

⁴ Dr, professor, do Programa de Pós-Graduação em Eng. de Minas, Metalúrgica e de Materiais, PPGEM; UFRGS, (Porto Alegre-RS)

⁵ Dr-Ing., professor, Laboratório de Siderurgia, LASID; Depto. de Metalurgia, UFRGS, (Porto Alegre-RS)



1 INTRODUÇÃO

O setor siderúrgico, assim como os demais setores da indústria, vem buscando alternativas para a reutilização dos resíduos gerados na fabricação de seus produtos. Parte dessa preocupação vem sendo estimulada pelo acirramento das normas ambientais, exigência dos mercados consumidores e aumento do valor das matérias primas.⁽¹⁾

A indústria siderúrgica é uma grande geradora de resíduos e parte deles ainda não tem um destino sustentável. Um destes resíduos é a carepa, composta basicamente de óxidos de ferro oriundos da oxidação superficial do aço durante as etapas de lingotamento e conformação a quente.⁽²⁾

Em usinas siderúrgicas integradas, que possuem a etapa de redução do minério de ferro, a carepa é comumente utilizada na sinterização ou carregada como carga fria no conversor a oxigênio, retornando ao processo de produção do aço. Entretanto, em usinas siderúrgicas semi-integradas, que produzem aço a partir da fusão da carga metálica em forno elétrico a arco (FEA), essa carepa é destinada a aterros ou é utilizada como co-produto em usinas de produção de cimento que são remuneradas para tal.^(3,4)

Tendo em vista o considerável volume de produção de carepa (2% da produção do aço) é de grande interesse buscar uma maneira economicamente viável de reciclar este resíduo dentro da própria usina. A briquetagem da carepa com um agente redutor para o posterior carregamento no FEA⁽⁵⁾ é um possível meio de reciclagem deste resíduo. Entretanto, é de grande importância que este briquete tenha uma rápida cinética de redução levando em conta o tempo de processo no FEA (cerca de 15 minutos).⁽⁶⁾

O processo de briquetagem consiste na aplicação de pressão na mistura dos materiais (carepa, redutor e aglomerantes) objetivando a formação de um aglomerado com forma e resistência mecânica definida.⁽³⁾

No momento em que a mistura presente no briquete for submetida a altas temperaturas, as principais reações que devem acontecer são as seguintes:

- Reação de Boudouard:



- Reações de redução dos óxidos de ferro:



Quando os óxidos estão intimamente misturados ao agente redutor as reações acima ocorrem simultaneamente no aglomerado e este fenômeno é conhecido como autorredução. A reação de Boudouard é a responsável pela geração do gás CO, que reduz os óxidos presentes no briquete com o objetivo final de se obter ferro metálico.⁽⁷⁾ Esta reação é indicada na literatura como a etapa limitante do processo de autorredução e portanto influencia diretamente a cinética de redução dos óxidos de ferro.

Portanto, avaliar a redução de briquetes produzidos com diferentes materiais redutores é de grande importância, já que se deseja que este briquete tenha uma rápida redução levando em conta a velocidade do processo no FEA.⁽⁸⁾

O presente trabalho buscou avaliar a autorredução de briquetes gerados a partir de carepa e diferentes materiais redutores, com o objetivo de utilizá-los em forno elétrico a arco.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram avaliados briquetes produzidos com dois tipos de redutores: finos de carvão vegetal (CV) e coque de petróleo (CP). A seguir está descrita a metodologia utilizada na confecção dos briquetes e avaliação da autorredução dos mesmos.

2.1 Confecção dos Briquetes Autorredutores

Inicialmente foram produzidos, em escala industrial, briquetes autorredutores contendo carepa, agente redutor (carvão vegetal ou coque de petróleo), e aglomerantes.

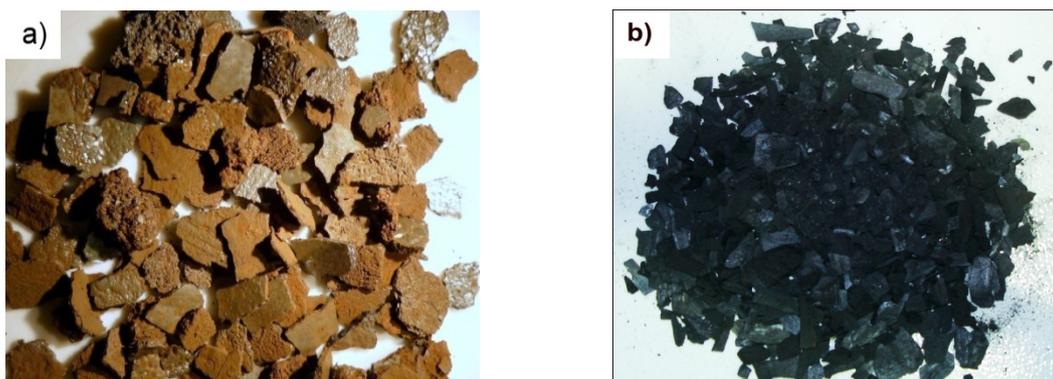


Figura 1. Amostra de carepa gerada na indústria (a) e finos de carvão vegetal (b).

O cálculo das quantidades de carepa e redutor foi definido a partir das reações de redução carbotérmica dos óxidos de ferro, ou seja, o carbono contido no briquete deve ser suficiente para promover a completa redução dos óxidos de ferro presentes. A reação global (que ocorre via intermediários gasosos) a ser considerada na redução carbotérmica dos óxidos de ferro é a seguinte:



A relação mássica C/O visou à completa remoção do oxigênio contido nos óxidos de ferro da carepa através do carbono contido no agente redutor. O oxigênio contido na carepa já foi determinado em trabalho anterior.⁽⁵⁾

2.2 Ensaios de Autorredução

Estes ensaios tiveram o objetivo de verificar o comportamento dos briquetes quando submetidos a altas temperaturas em condições que buscam se aproximar

das condições encontradas no FEA. Os ensaios foram realizados nas temperaturas de 1.200°C e 1.260°C por períodos de 10 minutos, 20 minutos e 30 minutos.

Os experimentos foram executados em forno mufla (Figura 2), onde foi utilizado um cadinho de material refratário.



Figura 2. Forno mufla.



Figura 3. Retirada e resfriamento dos briquetes.

Para a realização dos ensaios o cadinho foi posicionado no interior do forno e pré-aquecido até a temperatura desejada. Após 5 minutos, os briquetes foram colocados no cadinho com o auxílio de uma ferramenta adequada. Passado o tempo definido para o ensaio, as amostras foram retiradas e resfriadas com nitrogênio líquido (Figura 3) com o objetivo de interromper as reações de redução e evitar a oxidação pelo contato com a atmosfera.

2.3 Análise de Carbono

As medidas de carbono foram realizadas a partir do equipamento de análise de carbono *Elementar*. Esta análise permitiu verificar a variação do consumo de carbono nos briquetes para as condições testadas. Também foi realizada a análise de carbono radial do briquete submetido à temperatura de 1.260°C durante 30 minutos, visando avaliar como acontece o consumo dos reagentes em diferentes regiões.

2.4 Análise Via Úmida

Antes e após os ensaios de redução realizou-se a análise química de via úmida, que determina o teor de ferro metálico e ferro total da amostra. A relação

entre o ferro metálico e o ferro total permite calcular o grau de metalização, que é um parâmetro amplamente utilizado para avaliar a eficiência da redução.

2.5 Análise de Espectroscopia Mössbauer

A técnica analítica de Espectroscopia Mössbauer permite detectar e quantificar os compostos associados ao ferro. Através desta análise foi possível conhecer as formas em que o ferro se encontra no briquete antes e após a redução.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Resultados dos Ensaios de Redução dos Briquetes

A partir dos ensaios de redução e das respectivas análises químicas foi possível avaliar a redução dos briquetes conforme descrito abaixo.

3.1.1 Conversão do carbono dos briquetes

Os resultados do consumo de carbono dos briquetes submetidos aos diferentes tempos e temperaturas estão indicados no gráfico da Figura 6. Os valores de consumo de carbono foram plotados como valores relativos, referente à conversão do carbono.

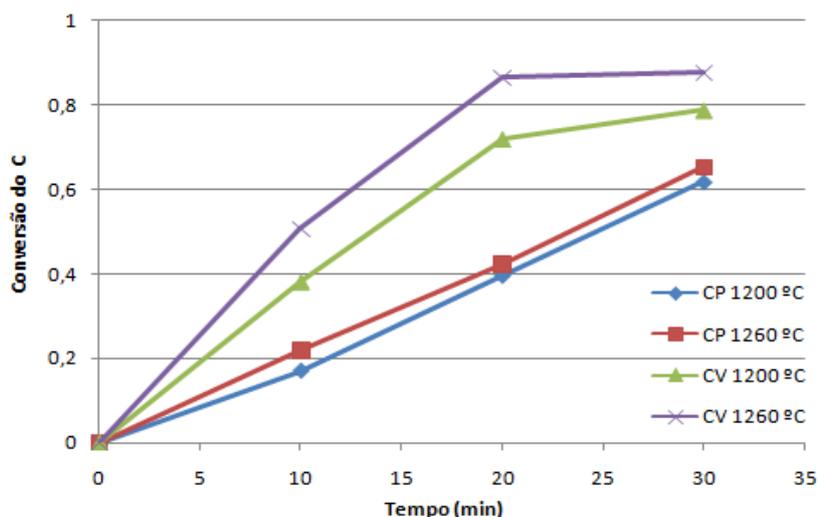


Figura 4. Gráfico de conversão do carbono nos briquetes após a redução.

Pelo gráfico da Figura 4 se pode verificar que a velocidade de consumo relativo de carbono foi maior para os briquetes de carvão vegetal nas duas temperaturas testadas. É possível verificar, por exemplo, que a 1.260°C e 20 minutos o briquete de CP teve um valor de conversão de 0,42 enquanto no briquete de CV a conversão foi de 0,86.

Provavelmente o maior consumo de carbono apresentado pelo briquete CV está relacionado ao maior potencial de redução deste briquete. A literatura [8] também indica que o carvão vegetal é um material carbonoso mais reativo que o coque de petróleo. Portanto, decidiu-se aprofundar o estudo relacionado aos fenômenos de autorredução envolvidos no briquete CV.

3.1.2 Grau de metalização

Os resultados da análise de via úmida permitiram calcular o grau de metalização dos briquetes de carepa e carvão vegetal ($M = (Fe^0 / Fe_{tot}) * 100$) que pode ser visto na Figura 5.

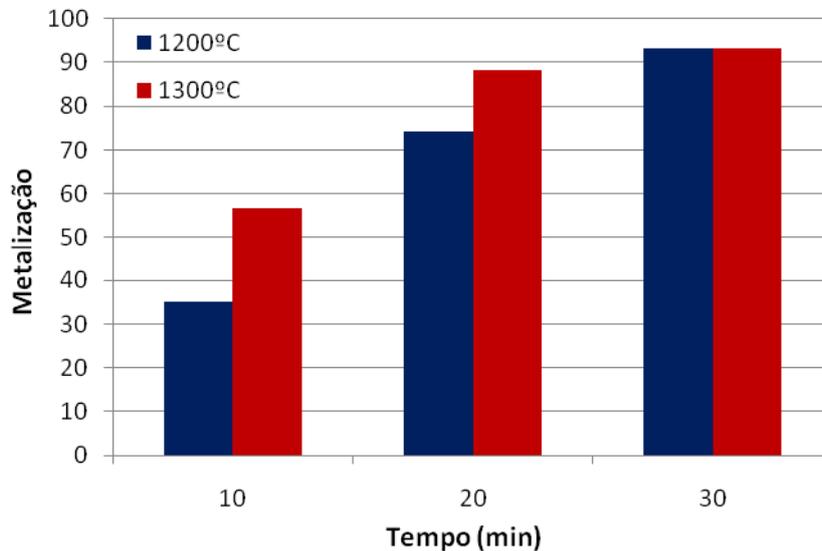


Figura 5. Gráfico de metalização do briquete CV em função do tempo e temperatura.

Pode-se notar, com o auxílio do gráfico, que para as duas temperaturas testadas se observa um aumento do grau de metalização com o passar do tempo. Também se nota que em 1.260°C a velocidade com que a redução ocorre é visivelmente maior nos minutos iniciais de teste.

Acredita-se que nos minutos iniciais do ensaio as variações das velocidades de metalização nas temperaturas propostas estejam relacionadas com a taxa de transferência térmica no interior dos briquetes, já que a reação depende do fornecimento de energia para ocorrer.

3.1.3 Análise das diferentes regiões do briquete

Como complemento de avaliação dos fenômenos envolvidos na autorredução do briquete CV, realizou-se análise de carbono e espectroscopia Mössbauer em três diferentes regiões do aglomerado. Estas análises tiveram como objetivo verificar as possíveis diferenças de composição em diferentes pontos do briquete após os ensaios de autorredução.

- **Análise de carbono**

Após a redução de um briquete de CV na temperatura de 1.260°C e 30 minutos realizou-se a análise radial de carbono. Para isso o briquete foi cortado na sua secção transversal (Figura 6) e foram retiradas amostras de três regiões: central (A), intermediária (B) e superfície (C).

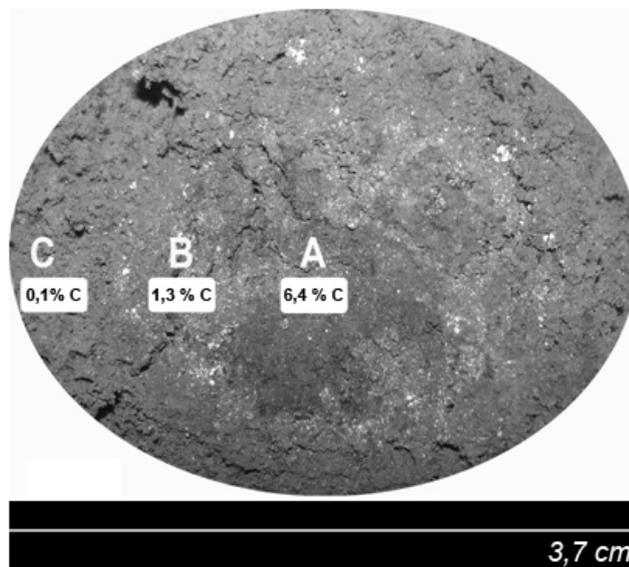


Figura 6. Corte transversal do briquete com análises de carbono em diferentes regiões.

Verificou-se que na superfície quase todo o carbono foi consumido, enquanto no centro ainda restou uma quantidade de 6,4% dos 16% contidos inicialmente. Acredita-se que grande parte deste carbono tenha sido consumido pela reação de Boudouard que produz o gás CO, responsável pela redução dos óxidos de ferro presentes no briquete. A variação da quantidade de redutor encontrada entre a superfície e o núcleo é um indicativo de que a redução ocorreu de forma topoquímica.

- **Espectroscopia Mössbauer**

Por meio da Espectroscopia Mössbauer determinou-se a proporção das fases associadas ao ferro em cada região do briquete submetido a temperatura de 1.260° por 30 minutos. Na Figura 7 pode-se ver a proporção de cada fase em três pontos distintos; centro do briquete (raio igual a 0 cm), região intermediária (raio de aproximadamente 0,92 cm) e superfície (raio igual a 1,85 cm).

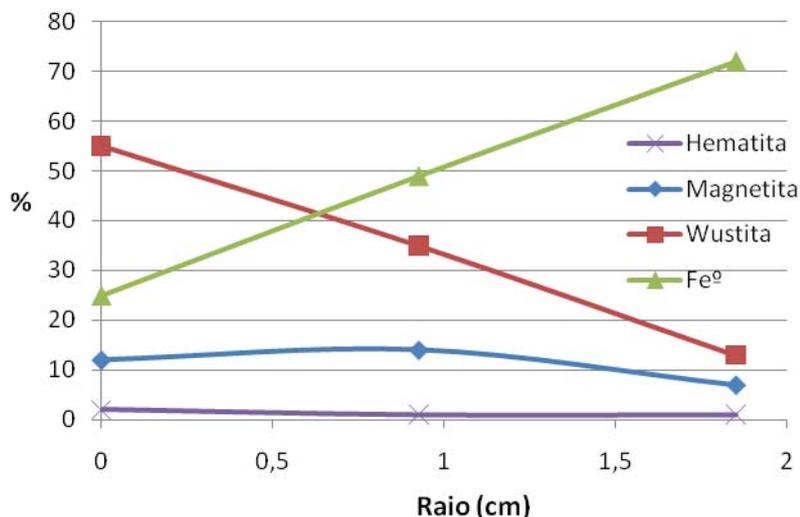


Figura 7. Proporção das fases de ferro nas diferentes regiões de um briquete de CV.



No gráfico acima nota-se um decréscimo da quantidade de wustita em direção a superfície do briquete, chegando a valores consideravelmente baixos nesta região. Por outro lado, verifica-se um aumento nos teores de ferro metálico (Fe^0) em direção a parte mais externa do briquete, já que no centro se tem 25% de Fe^0 e na superfície este valor chega a 72%. Em relação a magnetita e hematita, o decréscimo observado não foi tão acentuado. Possivelmente a oxidação da superfície dos briquetes durante a retirada do forno tenha ocasionado a formação destes óxidos.

Portanto, as quantidades de cada fase ferrosa encontrada nas diferentes regiões do briquete indicam que a redução ocorreu de forma topoquímica, como verificado anteriormente pela análise de carbono.

Por fim, nota-se que mesmo em um intervalo de 30 minutos a $1.260^{\circ}C$, a redução do briquete não ocorreu completamente, muito provavelmente devido à dificuldade de transferência de calor da superfície para o centro do briquete. A alteração da forma do briquete (menos espesso) e a utilização de resíduos que facilitem a propagação de energia são indicações que devem ser relevantes em estudos futuros, para otimizar a transferência térmica do aglomerado.

4 CONCLUSÕES

Verificou-se que os briquetes contendo carvão vegetal como agente redutor são os mais indicados para utilizações que necessitem de uma alta velocidade de redução. Também foi possível verificar que velocidade de redução dos briquetes é maior para temperaturas mais elevadas, já que as reações dependem do fornecimento de energia para ocorrerem.

Em relação ao mecanismo de redução, pode-se ver que a redução no briquete ocorre de forma topoquímica, o que provavelmente se deve ao gradiente de temperatura encontrado entre a superfície e o centro, indicado pelas análises químicas.

Por fim concluiu-se que os briquetes produzidos a partir de carepa e carvão vegetal possuem potencial para serem utilizados como carga em fornos elétricos a arco, devido ao satisfatório grau de metalização encontrado.

Agradecimentos

Os autores do trabalho agradecem ao CNPq pelo incentivo financeiro na execução deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 TOCCHETTO M.R.L., PEREIRA, L. C., BERNARDES A. M., NASCIMENTO L. F. M. Estratégias ambientais em grandes empresas com atividade galvânica no Rio Grande do Sul. **Tecno-Lógica, Santa Cruz do Sul**, v. 8, n. 2, p. 29-42, 2004.
- 2 CUNHA A. F. et al. Aspectos Técnicos da Utilização da Carepa Gerada em Processos Siderúrgicos e Tratada por Degradação Ultra-Sônica, **Tecnologia em metalurgia e Materiais**, v. 3, 1-5, 2006.
- 3 BUZIN P. J. W. K. Desenvolvimento de briquetes autorredutores a partir de carepas de processamento siderúrgico para utilização em forno elétrico a arco. **Dissertação de mestrado**, 2009.
- 4 FLORES. B. D. Desenvolvimento de briquetes autorredutores a partir da carepa gerada na fabricação do aço. **XX SIC e XVII FIC**, Faced UFRGS 2008.



- 5 GODINSKII N. A. et al. Use of Iron-Carbon-Bearing Briquets in Eletric Steelmaking, **Material Research**, v. 47, p. 16-19, 2003.
- 6 BAGATINI. M. C; ZYMLA. V; OSÓRIO. E; VILELA. A. C. V Estudo do comportamento de redução da carepa para uso em briquetes autorredutores, **40º seminário de redução de minério de ferro e tecnologia mineral, ABM**, 2010.
- 7 LÚCIO, A. Físico-química metalúrgica, volume 2. Belo Horizonte. UFMG, 1965. 4v.
- 8 T. COETSEE; P.C.PISTORIUS; E.E. DE VILLIERS Rate-determining steps for reduction in magnetite-coal pellets, **Mineral Engineering**, march 2002.