

AVALIAÇÃO DE DIFERENTES MATERIAIS CARBONOSOS PARA USO DE BRIQUETES AUTORREDUTORES EM FEA¹

Maurício Covcevich Bagatin²
Victor Zymła³
Eduardo Osóri⁴
Antonio Cezar Faria Vilela⁵

Resumo

O presente trabalho é continuidade de um estudo mais abrangente que busca a reciclagem da carepa a partir do uso de briquetes autorredutores em FEA. Essa etapa do estudo teve o intuito de avaliar diferentes materiais carbonosos para a função de agente redutor dos briquetes. Os redutores selecionados para a realização desse estudo foram: carvão vegetal, carvão mineral e coque de petróleo. Estes redutores foram submetidos a ensaios de gaseificação ao CO₂ e de autorredução com carepa em termobalança. Análises em microscópio óptico também foram utilizadas como ferramenta auxiliar na interpretação dos resultados de redução. Os ensaios em termobalança permitiram calcular a energia de ativação para os diferentes materiais redutores e avaliar o comportamento de redução das misturas. Finalmente, foi possível indicar o redutor mais adequado para a confecção de aglomerados autorredutores visando o uso em FEA.

Palavras-chave: Materiais carbonosos; Autorredução; Forno elétrico a arco.

EVALUATION OF DIFFERENT CARBONACEOUS MATERIALS FOR USING SELF-REDUCING BRIQUETTES IN EAF

Abstract

The present work is the continuation of a larger study that seeks the recycling of mill scale from the use self-reducing briquettes in EAF. This stage of the study aimed to evaluate different carbonaceous materials for the function of reducing agent of such briquettes. The following reducers were selected to this study: charcoal, coal and petroleum coke. These reducers have been submitted to two kinds of tests in thermobalance: gasification in CO₂ and reduction with scale. Analyses in optical microscopy have also been performed to obtain an auxiliary tool in interpreting the results of reduction. These thermogravimetric analyses made possible the calculation of the activation energy for different reducing materials and the evaluation of the reduction behavior of the mixtures. Finally, it was possible to indicate the most appropriate reducer for making self-reducing agglomerates aiming the use of them in EAF.

Key words: Carbonaceous materials; Self-reduction; Electric arc furnace.

¹ Contribuição técnica ao 41º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas e 12º Seminário Brasileiro de Minério de Ferro, 12 a 26 de setembro de 2011, Vila Velha, ES.

² Eng. Metal., Doutorando do Programa de Pós-Graduação em Eng. de Minas, Metalúrgica e de Materiais, PPGEM; LASID; UFRGS, (Porto Alegre-RS).

³ Dr-Ing., professor do Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux, LGPM, École Centrale Paris (Chatenay Malabry – França).

⁴ Dr, professor, Laboratório de Siderurgia, LASID; Depto. de Metalurgia, UFRGS, (Porto Alegre-RS).

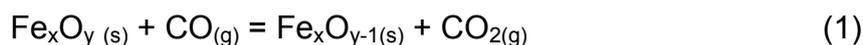
⁵ Dr-Ing., professor, Laboratório de Siderurgia, LASID; Depto. de Metalurgia, UFRGS, (Porto Alegre-RS).

1 INTRODUÇÃO

Durante as etapas de lingotamento contínuo e conformação mecânica do aço se tem a formação de uma camada superficial de óxidos de ferro denominada carepa. Este material é tratado como resíduo sólido e corresponde a cerca de 2% do aço produzido.^(1,2) Nas usinas integradas, a carepa é frequentemente utilizada como matéria-prima para as plantas de sinterização. Entretanto, em mini-mills que operam fornos elétricos a arco (FEA) e não dispõem de plantas de sinterização, não há indicações concretas para a reciclagem deste resíduo na própria usina.⁽³⁾ A introdução de briquetes autorredutores em forno elétrico a arco se apresenta como uma possibilidade para viabilizar a reciclagem deste resíduo em usinas *mini-mills*.^(4,5) Para isso, é imprescindível que o aglomerado possua uma elevada cinética de redução dos óxidos de ferro contidos.

A autorredução consiste essencialmente em proporcionar a mistura íntima entre o material carbonoso e o óxido do qual se pretende extrair o elemento de valor econômico. O contato íntimo entre as partículas se deve ao fato de que a mistura autorredutora é realizada com os constituintes em granulometria relativamente fina. Normalmente, a utilização da tecnologia de autorredução se dá via aglomerados, o que promove uma elevada pressão parcial dos gases redutores no seu interior. Sendo este aglomerado auto-suficiente em redutor, se faz necessário apenas o fornecimento de energia para que as reações de obtenção do metal ocorram.⁽⁶⁾

As principais reações químicas envolvidas nesses compósitos autorredutores são a redução gasosa dos óxidos de ferro (reação 1) e a gaseificação do agente redutor, também conhecida como reação de Boudouard (reação 2).⁽⁷⁾ Muitos estudos têm sido desenvolvidos com vistas à elucidação do controle cinético exercido pelas reações químicas. A maior parte dos pesquisadores mostra, baseados na análise dos produtos gasosos, no efeito do carbono contido e através da magnitude da energia de ativação, que a reação de gaseificação do carbono prevalece como controladora na redução do compósito.⁽⁸⁾



Especialistas⁽⁶⁻¹⁰⁾ indicaram que diversos fatores podem influenciar a cinética das reações de autorredução. Entre estes, se destacam o efeito do tipo de redutor, da atmosfera, da temperatura, da granulometria e dos agentes catalisadores das reações. Carvalho, Netto e d'Abreu⁽⁹⁾ sugerem que a diversidade das matérias-primas e a particularidade das condições experimentais podem levar a conclusões divergentes a respeito da cinética global de redução.

Fruehan⁽⁷⁾ testou misturas autorredutoras compostas de wustita e diferentes materiais carbonosos. O autor mostrou que com o carvão de coco a mistura tem maior reatividade do que com os demais materiais carbonosos estudados. Obteve-se nesse estudo a seguinte ordem decrescente de reatividade: carvão de coco, char de carvão, coque e grafita.

Moon e Sahajwalla⁽¹⁰⁾ investigaram a influência da reação de Boudouard em misturas autorredutoras a partir do uso de diferentes materiais carbonosos. Foi indicado pelos autores que, mesmo aumentando a temperatura e adicionando

catalisadores, a reação de Boudouard se manteve como etapa controladora da autorredução até 1.200°C

Beneduce Neto et al.⁽¹¹⁾ estudaram a reatividade de materiais carbonosos tradicionais e alternativos com vistas a autorredução. O estudo mostra, através de testes de reatividade ao CO₂, que o carvão vegetal e o negro de fumo são redutores mais reativos que o coque de petróleo e a grafita. No entanto, estes resultados de reatividade se refletiram apenas parcialmente nos testes realizados com misturas autorredutoras. Em estudo mais recente com pelotas autorredutoras,⁽⁶⁾ se concluiu que a grafita foi mais favorável cineticamente que a moinha de coque. Nesse trabalho os autores afirmam que o controle global da autorredução tem forte influência da reação de gaseificação do carbono.

Recentemente, se estudou as características químicas e morfológicas da carepa bem como o seu comportamento de redução ao CO puro e misturas CO/CO₂.⁽¹²⁾ Os resultados mostraram que a carepa é constituída principalmente de wustita e que a redução dos óxidos de ferro contidos ocorre de forma topoquímica. O valor da energia de ativação encontrada para a redução da carepa foi de aproximadamente 80 kJ/mol.

Sabendo da importância da reação de Boudouard na cinética de autorredução, o presente trabalho se propôs a avaliar diferentes materiais carbonosos para a elaboração de briquetes autorredutores, com vistas à aplicação em FEA. Este estudo é continuidade de um trabalho anterior realizado com a carepa⁽¹²⁾ e busca contribuir para a compreensão dos fenômenos envolvidos na autorredução bem como fornecer dados para a futura modelagem numérica de briquetes constituídos de carepa e redutor.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Três diferentes materiais carbonosos com potencial de uso em briquetes autorredutores foram estudados como agentes redutores da carepa: finos de carvão vegetal, carvão mineral e coque de petróleo. Os finos de carvão vegetal (CV) foram obtidos de uma carvoaria do município de Brochier enquanto que, o carvão mineral (CM) é proveniente de uma jazida do município de Minas do Leão, ambos situados no interior do estado do Rio Grande do Sul. Já o coque de petróleo (CP), provém de uma indústria petrolífera e se trata de um co-produto do processamento do petróleo. As características químicas (análise imediata e elementar) desses materiais, obtidas segundo as normas NBR, estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Resultados das análises imediata e elementar, expressos em base seca

	% Cz	%MV	%Cf	%C	%H	%N	%S _{total}
CV	9,65	19,65	70,7	76,46	2,92	1,19	0,06
CM	15,68	32,6	51,72	62,96	4,22	1,19	0,88
CP	0,02	11,09	88,9	91,59	3,86	2,48	0,78

A carepa utilizada nesse estudo foi amostrada de acordo com a proporção gerada nos setores de lingotamento contínuo e de conformação mecânica de uma usina siderúrgica do tipo *mini-mill*. Este resíduo é composto de 69% (em massa) de ferro, distribuído na forma dos óxidos wustita, magnetita e hematita, nessa ordem de importância quantitativa. O oxigênio redutível total da carepa, obtido através das

análises químicas e termogravimétricas, é 22,3%. Maiores detalhes da carepa estudada se encontram no trabalho realizado anteriormente.⁽¹²⁾

A metodologia adotada para atingir os objetivos do presente trabalho se divide em duas etapas principais: ensaios de gaseificação dos redutores ao CO₂ em termobalança e ensaios de autorredução com misturas redutor/carepa. Estes itens estão descritos em maiores detalhes a seguir.

2.1 Gaseificação dos Redutores ao CO₂

A avaliação da cinética de gaseificação dos redutores foi realizada a partir de ensaios em termobalança Netzsch/STA 409 PC (Figura 1a) com sistema de injeção de gases e aquisição de dados contínuos de massa e temperatura. Para estes ensaios cerca de 30 mg de amostra com granulometria entre 200 mesh (0,074 mm) e 325 mesh (0,044 mm) foram colocadas em cadinhos do tipo “prato” (Figura 1b).

Em cada teste a amostra foi aquecida a 30°C/min em condições de atmosfera inerte de N₂ até a temperatura de isoterma. Após atingir a temperatura de isoterma prevista, de 800°C, 900°C ou 1.000°C, a entrada de gás inerte foi substituído pela injeção de CO₂, iniciando a gaseificação do carbono em temperatura constante. A vazão de entrada dos gases foi mantida a 100 mL/min.

2.2 Ensaios de Autorredução

Para evitar a influência da matéria volátil sobre a autorredução, todos os redutores foram primeiramente aquecidos em atmosfera inerte (N₂) até 1.100°C, mantidos durante 10 minutos nessas condições e resfriados. Após a desvolatilização, os redutores foram misturados com carepa na razão mássica redutor/carepa igual a 1/3, correspondente a uma razão molar C/O em torno de 1,5. Os redutores foram utilizados na mistura em mesma granulometria dos testes de gaseificação, entre 74 µm e 44 µm (200 mesh a 325 mesh), enquanto a carepa foi misturada com granulometria inferior a 150 µm (100 mesh).

A avaliação do comportamento de autorredução das misturas se deu através de ensaios não-isotérmicos em termobalança (indicada no item anterior), nas condições de atmosfera inerte (N₂) e taxa de aquecimento de 20°C/min até 1.100°C. Para estes ensaios se utilizou cadinhos do tipo “copo” (Figura 1b). A microestrutura das amostras parcialmente reduzidas foi analisada em microscópio óptico por meio do embutimento das partículas em resina epóxi.

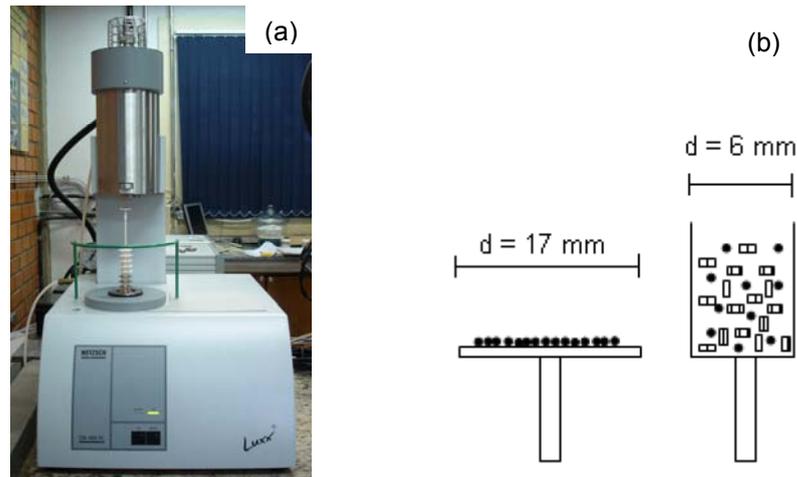


Figura 1. (a) Termobalança; e (b) a ilustração dos cadinhos utilizados nos ensaios de gaseificação dos redutores (à esquerda) e de redução da mistura (à direita).

3 RESULTADOS

3.1 Cinética de Gaseificação

A partir dos resultados da perda de massa em função do tempo e da temperatura obtidos em termobalança, se calculou a fração reagida (F) para a gaseificação dos redutores segundo a Equação 3. Em virtude da boa representação dos dados experimentais, nesse trabalho se utilizou a equação cinética de primeira ordem (Equação 4), assumindo o controle químico, para o cálculo das constantes cinéticas (k) nas diferentes temperaturas de ensaio.^(6,7,9)

$$F = \frac{m_o - m_t}{m_o - m_{cz}} \quad (3)$$

$$\ln(1 - F) = -kt \quad (4)$$

Onde:

- F = fração reagida;
- m_o = massa no início da gaseificação;
- m_t = massa no instante t ;
- m_{cz} = massa de cinzas da amostra;
- k = constante de velocidade (min^{-1}); e
- t = tempo (min.).

Os gráficos da Figura 2 apresentam a fração reagida para os três redutores nas temperaturas de 900°C (Figura 2a) e 1.000°C (Figura 2b) respectivamente. Verifica-se, em ambas as temperaturas, que o carvão vegetal aumenta mais rapidamente o valor de fração reagida em comparação aos demais materiais carbonosos testados. Na temperatura de 1.000°C, o comportamento de gaseificação do carvão mineral é bastante próximo ao do carvão vegetal. O coque de petróleo se distingue dos demais pela sua baixa reatividade, sendo que, na temperatura de 800°C, não houve perda de massa deste redutor quando submetido ao CO_2 e, portanto, não foi ilustrado o gráfico comparativo de gaseificação para essa temperatura.

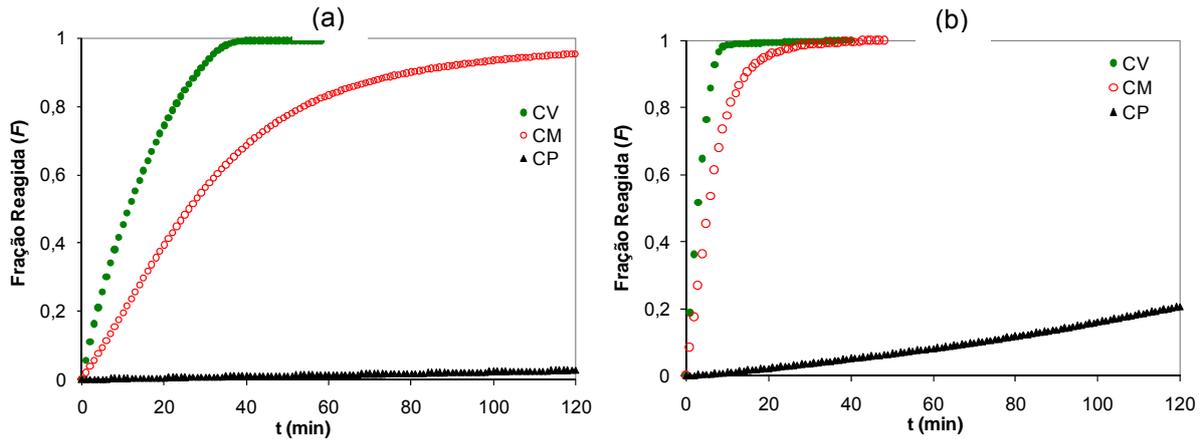


Figura 2. Curvas de fração reagida para a gaseificação do carvão vegetal (CV), carvão mineral (CM) e coque de petróleo (CP). (a) T = 900°C e (b) T = 1.000°C.

As Figuras 3a, 3b e 3c apresentam as curvas referentes à aplicação do modelo cinético adotado (Equação 4) para a representação dos dados experimentais. A constante cinética (k) de gaseificação ao CO_2 para os três tipos de redutor e três temperaturas, obtidos pelo coeficiente angular das retas também são mostradas no gráfico. No caso do coque de petróleo, que não reagiu a 800°C, se realizou um ensaio a 950°C, com intuito de obter os valores de k em três temperaturas para todos os materiais testados. O modelo utilizado se mostrou satisfatório para no mínimo 0,9 de fração reagida, embora os ensaios de mais baixa temperatura com o coque de petróleo não tenham sido realizados até o término da reação.

Os gráficos demonstram claramente que o aumento da temperatura ocasiona um aumento de reatividade para todos os redutores testados. Os valores de constante cinética obtidos afirmam que o carvão vegetal é o mais reativo frente aos demais, seguido pelo carvão mineral e pelo coque de petróleo.

O gráfico da Figura 3d apresenta a relação das constantes cinéticas desses materiais com a temperatura, a partir do diagrama de Arrhenius.⁽³⁾ A inclinação da reta obtida pelo gráfico que relaciona $\ln k$ versus $1/T$ corresponde a E_a/R (energia de ativação sobre a constante dos gases). Dessa forma, os valores de energia de ativação encontrados foram de 228 kJ/mol, 206 kJ/mol e 319 kJ/mol respectivamente para o carvão vegetal, o carvão mineral e o coque de petróleo. Estes dados revelam que a reatividade do coque de petróleo tem maior dependência da temperatura (maior energia de ativação), enquanto o carvão mineral a menor.

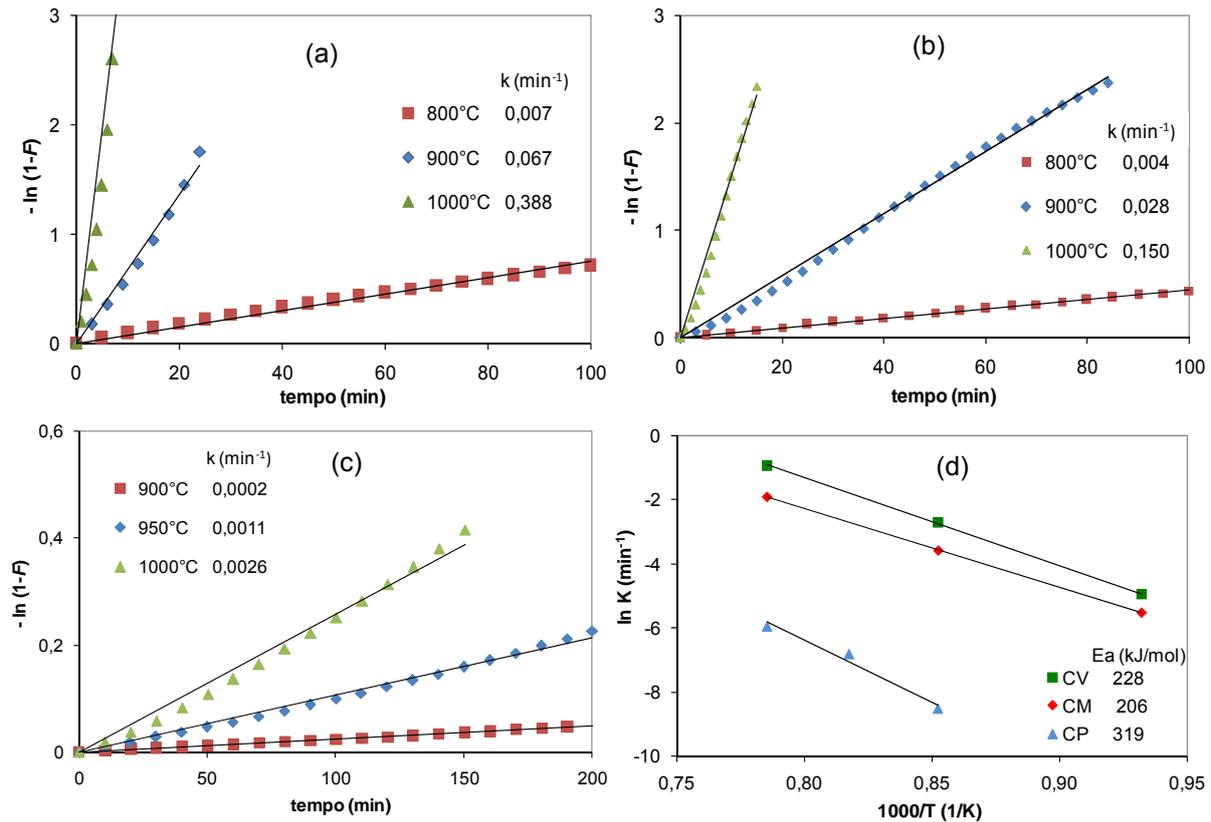


Figura 3. Dados cinéticos da gaseificação ao CO₂ do carvão vegetal (a), carvão mineral (b) e coque de petróleo (c) e o diagrama de Arrhenius (d) para as constantes cinéticas dos três redutores.

3.2 Autorredução da Carepa por Diversos Agentes Redutores

A Figura 4 mostra as curvas de perda de massa obtidas para a redução da carepa com os três redutores em estudo. Estes resultados foram obtidos a partir de ensaios não-isotérmicos até a temperatura de 1.100°C. As perdas de massa observadas devem estar estritamente relacionadas às reações concomitantes de gaseificação do redutor e de redução dos óxidos da carepa, como sugere o processo de autorredução.

Observa-se no gráfico da Figura 4, que para mistura em que o carvão vegetal foi utilizado como redutor, a perda de massa teve início em aproximadamente 840°C. No caso da mistura contendo carvão mineral, a temperatura referente ao começo da perda de massa foi sutilmente mais elevada que a anterior (cerca de 880°C), enquanto que com o uso do coque de petróleo, se verificou que as reações decorrentes da autorredução iniciaram somente em torno de 1.000°C.

As diferenças relativas à total perda de massa entre as misturas se devem essencialmente aos diferentes teores de cinzas contidos em cada redutor. Visto que a proporção redutor/carepa foi mantida para todas as misturas e que o carvão mineral é mais rico em cinzas que os demais, a mistura com esse redutor deve apresentar um menor percentual de perda de massa. Os valores de máxima perda de massa, calculados a partir do carbono fixo do redutor desgaseificado e do oxigênio redutível da carepa, é de 35%, 37% e 41%, respectivamente, para a mistura com carvão vegetal, carvão mineral e coque de petróleo. No entanto, devido ao excesso de carbono adicionado às misturas, nenhuma das misturas atingiu a total perda de massa prevista. É importante salientar ainda que nessa figura não se mostrou a curva da amostra CP até a sua total perda de massa.

A temperatura na qual ocorrem as reações também deve influenciar a perda de massa durante a autorredução. Segundo prevê o diagrama de Oxidação-redução (também conhecido por diagrama de Chaudron ou de Baur-Glaessner), quanto maior a temperatura, maior deve ser o consumo de carbono.

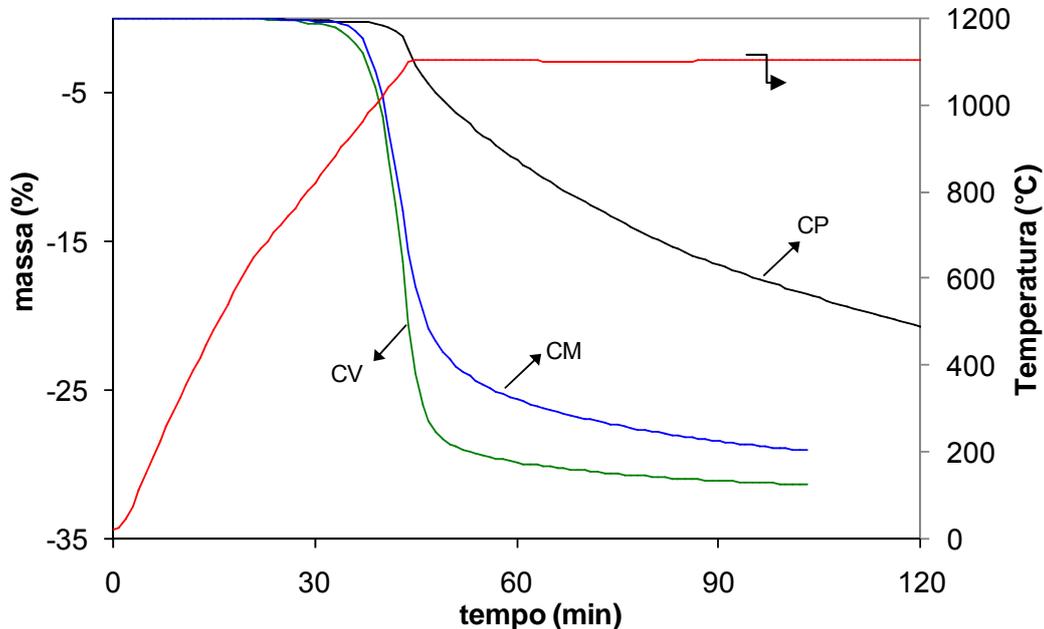


Figura 4. Curvas de perda de massa em função do tempo e da temperatura para as misturas autorredutoras compostas com diferentes redutores.

Contudo, o comportamento de redução da carepa com carvão vegetal foi semelhante ao com char de carvão mineral, embora para este último as reações tenham sido mais lentas nos estágios finais de redução. A redução com coque de petróleo se distinguiu por se proceder mais lentamente que as demais misturas. As diferenças entre as taxas de reação são melhor esclarecidas no gráfico da Figura 5. Esse gráfico mostra a taxa de reação (r) – calculada segundo a Equação (5) – em função do tempo e da temperatura.

$$r = -\frac{1}{m_0} \frac{dm}{dt} \quad (5)$$

Onde:

- r = taxa de reação;
- m_0 = massa inicial disponível para reagir; e
- dm/dt = derivada da perda de massa em função do tempo;

A taxa de reação deve estar intimamente associada a taxa de redução da carepa, já que as reações de autorredução (redução e gaseificação) são interdependentes, isto é, ocorrem em cadeia. Em condições de atmosfera inerte, a gaseificação do carvão ocorre somente quando se tem CO_2 disponível, e isso só é possível quando acontece a redução dos óxidos.

As curvas mostradas na Figura 5 evidenciam que se obteve maiores taxas de reação pelo uso do carvão vegetal, seguido pela redução com carvão mineral e com coque de petróleo. Outro fato ilustrado nessa figura se refere a temperatura de pico de reatividade das misturas. No caso do carvão vegetal e do carvão mineral esta temperatura foi, para ambos, em torno de 1.080°C . Para o coque de petróleo a taxa

máxima de reação foi observada em 1.100°C, porém a partir dessa temperatura a reatividade dessa mistura diminuiu de forma mais gradual que as demais.

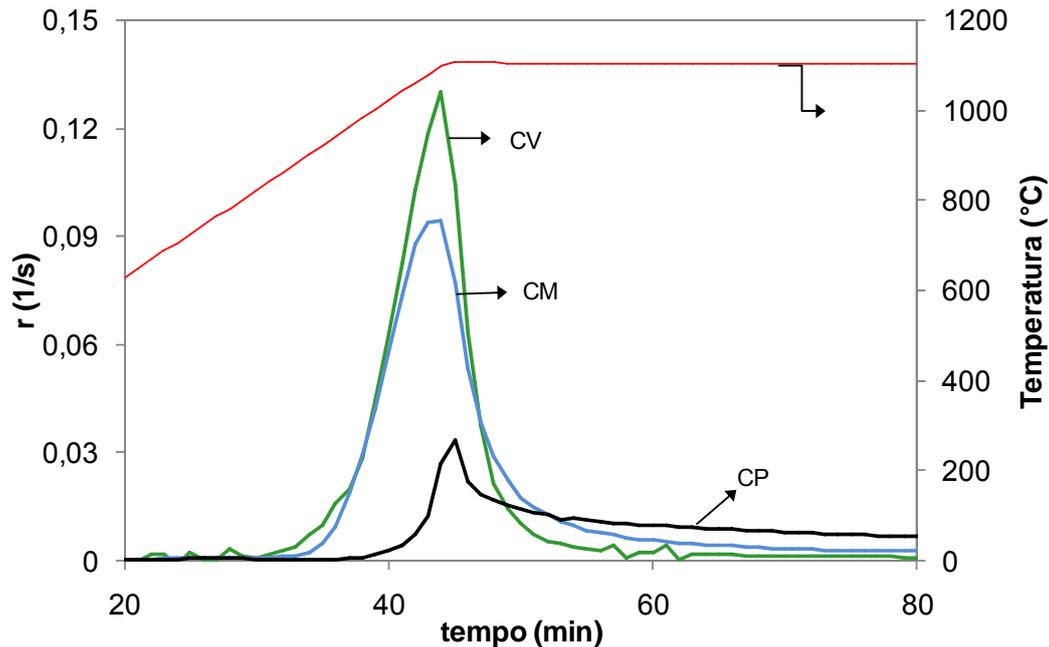


Figura 5. Curvas de perda de massa em função do tempo e da temperatura para as misturas autorredutoras compostas dos diferentes redutores.

3.4 Aspectos Morfológicos

Os aspectos morfológicos relacionados à formação do ferro durante os ensaios de autorredução são exemplificados na Figura 6. As imagens mostradas nessa figura mostram o produto de redução da carepa (ferro) em tonalidade mais clara e a região não reagida em cor acinzentada.

Observa-se, primeiramente (Figuras 6a e 6b), o caráter topoquímico da reação. O gás redutor formado pela reação de Boudouard reduz os óxidos de ferro de forma gradual no sentido da periferia para o interior das partículas de carepa.

Com o aumento de magnitude no microscópio, observou-se o ferro formado pelo carvão vegetal e pelo coque de petróleo (Figuras 6c e 6d). No caso da redução com carvão vegetal, foram encontrados *whiskers* de ferro (Figura 6c), enquanto que nos ensaios com coque de petróleo, se observou apenas a presença de ferro poroso (Figura 6d). Estas constatações indicadas pelas imagens em microscópio óptico estão baseadas em imagens já apresentadas em trabalhos anteriores, que se referem à morfologia do ferro formado durante a redução.^(12,13)

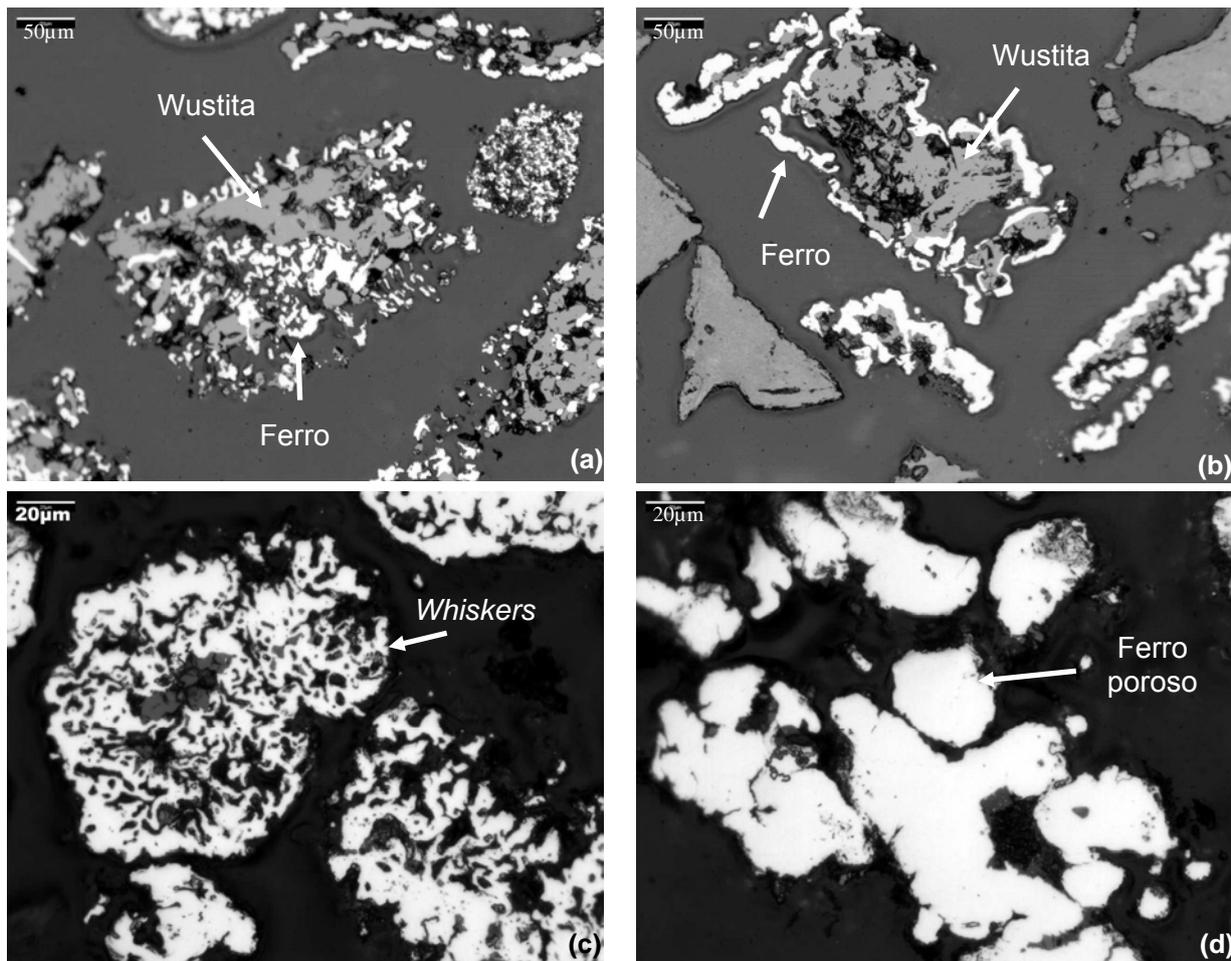


Figura 6. Aspectos morfológicos da carepa reduzida por carvão vegetal (a e c); e coque de petróleo (b e d).

4 DISCUSSÕES

O presente trabalho é continuidade de um estudo mais abrangente que busca a reciclagem da carepa a partir do uso de briquetes autorredutores em FEA. Essa etapa do estudo teve o intuito de avaliar diferentes materiais carbonosos para a função de agente redutor desses briquetes.

Os resultados de reatividade dos materiais carbonosos ao CO_2 se refletiram no comportamento de autorredução das misturas respectivas. A mistura que teve o carvão vegetal como agente redutor apresentou a maior velocidade de redução, com início da reação em menor temperatura que as demais. O coque de petróleo, quando utilizado na mistura autorredutora, se mostrou mais lento e assim como nos ensaios de gaseificação, este redutor só começou a reagir de modo significativo em altas temperaturas ($> 1.000^\circ\text{C}$). O carvão mineral apresentou uma posição intermediária de reatividade comparativamente aos outros redutores testados. Contudo, este redutor apresentou um comportamento de reatividade mais próximo do carvão vegetal que do coque de petróleo, e esse fato também se evidenciou nos ensaios de gaseificação.

Embora existam algumas particularidades quanto aos materiais carbonosos testados, a hierarquia de reatividade ao CO_2 encontrada é condizente com a da literatura. As energias de ativação obtidas também são coerentes com àquelas citadas na bibliografia para condições de regime químico de reação (situadas entre

215 kJ/mol e 310 kJ/mol).⁽⁸⁾ Comparativamente a redução dos óxidos de ferro da carepa,⁽¹²⁾ a energia de ativação para a gaseificação dos redutores avaliados nesse estudo é expressivamente maior. Por conseguinte, se comprova a maior influência da temperatura sobre a taxa de geração de gás redutor que sobre a de redução.

Nos ensaios de redução realizados com carbono sólido, não se verificou a ocorrência do fenômeno de deposição de carbono, mostrada no trabalho anterior^(12,14) em que se fez a redução com gases (CO e misturas CO/CO₂). Naquela ocasião, os autores explicaram que a deposição de carbono na amostra se deve a ocorrência da reação inversa de Boudouard. No caso da redução com carbono sólido, a disponibilidade permanente deste elemento durante os ensaios não oferece possibilidades para que a reação de Boudouard ocorra no sentido inverso.

No entanto, com relação ao modelo de reação, se verificou que a redução da carepa com redutor sólido ocorre topoquimicamente. Ainda, baseado na estrutura morfológica da carepa já detalhada em outro trabalho,⁽¹⁴⁾ é possível verificar pela figura 6a que a redução se dá preferencialmente nas regiões porosas da carepa e posteriormente na região interna constituída de wustita densa. Este modelo de redução, já foi previamente sugerido no estudo de redução dessa carepa com gases.⁽¹²⁾

Os resultados termogravimétricos mostraram que a redução da carepa com a mistura contendo carvão vegetal ocorre em temperaturas mais baixas que aquela contendo coque de petróleo. É provável, portanto, que as diferenças morfológicas encontradas para o ferro formado nessas misturas esteja relacionada a temperatura em que ocorreu a redução. Estes dados são coerentes com a literatura,^(12,13,15) que mostram a presença de *whiskers* em temperaturas moderadas de redução (< 1.000°C) e o ferro poroso em temperaturas relativamente altas (> 1.000°C).

Finalmente, se comprovou a influência do tipo de redutor na cinética de redução da carepa. Com relação aos materiais avaliados nesse trabalho, as constantes cinéticas obtidas para carvão vegetal indicam ser este o redutor mais favorável quanto à cinética de autorredução. O menor teor de cinzas desse redutor também é um aspecto positivo para o seu uso. Outro fator considerado relevante pelos autores do trabalho é concernente à possibilidade de obter ganhos ambientais e econômicos ao tratar deste resíduo da indústria carvoeira do estado do RS.

5 CONCLUSÃO

A partir de ensaios de gaseificação, se verificou a seguinte ordem decrescente de reatividade para os redutores testados: carvão vegetal, carvão mineral e coque de petróleo. A energia de ativação, também calculada a partir desses ensaios, foi de 228 kJ/mol, 206 kJ/mol e 319 kJ/mol respectivamente para o CV, CM e CP.

Os resultados cinéticos observados nos ensaios de gaseificação se refletiram nos testes de autorredução com carepa. A mistura elaborada com carvão vegetal mostrou ser a mais reativa, seguida daquela com carvão mineral e com coque de petróleo. Esta última se distinguiu expressivamente das demais pela sua baixa cinética de reação.

A redução dos óxidos de ferro com redutor sólido ocorreu de forma topoquímica nas partículas de carepa. Observou-se diferentes morfologias de ferro formado em função do redutor utilizado: *whiskers* de ferro na redução com carvão vegetal e ferro poroso com o uso de coque de petróleo.

Finalmente, com vistas a elaboração de briquetes autorredutores para uso em fornos elétricos a arco onde a cinética de autorredução é de suma importância, o carvão

vegetal mostrou ser o mais adequado frente aos outros redutores testados. Este trabalho corresponde a uma das etapas de um estudo mais abrangente que ainda está em andamento.

Agradecimentos

Os autores do trabalho agradecem ao CNPq e CAPES e em especial ao Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux (LGPM) da École Centrale Paris.

REFERÊNCIAS

- 1 UMADEVI T., KUMAR M. G. S., MAHAPATRA P. C., BABU T. M AND RANJAN M. Recycling of steel plant mill scale via iron ore pelletisation process, **Ironmaking and Steelmaking**, v. 36, n. 6, p. 409 - 415, 2009.
- 2 S. R. BALAJEE, P. E. CALLAWAY, JR., L. M. KEILMAN. Production and BOF recycling of waste oxide briquettes containing steelmaking sludges, grit, and scale at Inland Steel, **Steelmaking Conference Proceedings**, ISS, Nashville, TN, v. 78, p. 51 -65, 1995.
- 3 NASCIMENTO R. C., LENZ G., MARTINS D., TAKANO C. AND MOURÃO M. B. V. The carbothermic reduction of self-reducing briquettes containing wastes from blast furnace and BOF sludges, **5th Japan-Brazil Symposium on Dust Processing-Energy-Environment in Metallurgical Industries – ABM**, v. 5, p. 507- 516, 2004.
- 4 GODINSKII N A. et al. Use of Iron-Carbon-Bearing Briquettes in Electric Steelmaking, **Metallurgist**, v. 47, p. 16 -19, 2003.
- 5 EL-HUSSINY N. A. AND SHALABI M. E. H. A self-reduced intermediate product from iron and steel plants waste materials using a briquetting process, **Powder Technology**, v. 205, 217-223, 2011.
- 6 SANTOS D. M., MOURÃO M. B., TAKANO C. Análise qualitativa e quantitativa do ferro metálico formado na redução carbotérmica em elevadas temperaturas de pelotas autorredutoras de minério de ferro, **63º Congresso Anual da ABM**, v. 63, p. 44-55, 2008.
- 7 FRUEHAN R. J. The Rate of Reduction of iron Oxides by Carbon, **Metallurgical Transactions B**, 8B (1977), 279-286.
- 8 COETSEE T., PISTORIUS P. C. AND VILLIERS E. E. Rate-determining steps for reduction in magnetite-coal pellets, **Minerals Engineering**, v. 15, p. 919-929, 2002.
- 9 CARVALHO R. J., NETTO P. G. Q., D'ABREU J. C. Kinetics of reduction of composite pellets containing iron ore and carbon, **Canadion Metallurgical Quartely**, v. 33, N° 3, p 217-225, 1994.
- 10 MOON J. AND SAHAJWALLA V. Investigation into the role of the boudouard reaction in self-reducing iron oxide and carbon briquettes. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 37B, p. 215-221, 2006.
- 11 NETO F. B., NETO J. B. F., TAKANO C., MOURÃO M. B. Avaliação da reatividade de produtos carbonosos, **61º Congresso Anual da ABM**, v. 61, p. 9-16, 2006.
- 12 BAGATINI M. C, ZYMLA V., OSÓRIO E., VILELA A. C. F. Characterization and reduction behavior of mill scale, **ISIJ International**, vol. 51, N°. 7, p. 1072-1079, 2011.
- 13 EL MOUJAHID S., RIST A. The nucleation of iron on dense wustite: a morphological study, **Metallurgical Transactions B**, v. 19b, p. 787– 801, 1988.
- 14 BAGATINI, M. C., ZYMLA, V. OSÓRIO, E., VILELA, A. C. F. Estudo do Comportamento de Redução da Carepa para Uso em Briquetes Autorredutores, **Redução de Minério de Ferro e Tecnologia Mineral - ABM**, v. 40. p. 195-208, 2010.
- 15 R. C. NASCIMENTO, M. B. MOURÃO AND J. D. T. CAPOCCHI. Microstructures of self-reducing pellets bearing iron ore and carbon, **ISIJ International**, v. 37, p. 1050-1056, 1997.