

## BRIQUETES AUTORREDUTORES DE RESÍDUOS DA SIDERURGIA INTEGRADA: REDUÇÕES EM FASE SÓLIDA E LÍQUIDA\*

Jose Carlos D'Abreu<sup>1</sup>  
Edelink Efrain Tinoco Falero<sup>2</sup>  
Helio Marques Kohler<sup>3</sup>  
Luiz Fernando Ravaiole<sup>4</sup>  
Marcos André da Gama Bentes<sup>5</sup>

### Resumo

O presente trabalho se refere a um programa de pesquisa cooperativa Universidade-Empresa, que objetivou analisar a metalização de briquetes autorredutores quando submetidos à redução sólida e quando adicionados a um banho de aço fundido, atendidas as similaridades impostas pelos processos industriais. Focando principalmente a recuperação dos resíduos particulados gerados pela siderurgia integrada, foram formulados sete tipos de aglomerados autorredutores. O presente trabalho considerou duas rotas experimentais: primeiramente, a que realizou a autorredução em fase sólida numa atmosfera de nitrogênio, e a monitoração da conversão reacional resultante através da análise dos gases de exaustão gerados. Em segundo lugar, a que promoveu a autorredução via a imersão dos briquetes num banho de aço carbono, e a realização posterior das monitorações das variações de composição do aço fundido e de sua temperatura, visando comparar o “potencial refrigerante” dos briquetes e das sucatas. Este trabalho apresenta os resultados experimentais relativos a seis briquetes, no caso da rota de autorredução sólida, e de um briquete (tipo A), no caso da segunda rota. Finalmente, com base nos resultados laboratoriais, foi possível concluir pela viabilidade técnica preliminar das duas rotas de reciclagem.

**Palavras-chave:** Briquetes; Autorredução; Resíduos; Siderurgia integrada.

### SELF-REDUCING BRIQUETTES FROM INTEGRATED STEELWORK RESIDUES: REDUCTION IN SOLID AND LIQUID PHASES

#### Abstract

The present work originates from a cooperative research program between the University and Industry, dealing with the self-reducing briquettes metallization when undergoing solid state reduction and added to a liquid steel bath, obeyed the similarities imposed by the industrial processes. Focusing the utilization of residues generated in the integrated steelworks plants, seven types of self-reducing agglomerates were formulated. This communication presents the set of results obtained through two experimental routes: Firstly, the solid reduction occurred under a nitrogen atmosphere and the metallization was monitored by the analysis of CO and CO<sub>2</sub> in the generated exhaust gases. Secondly, when the briquettes were dipped in the liquid steel, and the variation of temperature and chemical composition of the steel bath monitored, aiming also to compare the briquettes and scraps “cooling power”. In this work are presented, for the first experimentally route, the results concerning six briquettes, while, for the second proposal route, the results from just one briquette (type A). Finally, was considered that this laboratory scale study paved the way for a preliminary technical viability, regarding the both proposal recycling routes.

**Keywords:** Briquettes; Self-reducing; Residues; Integrated steelworking.

- <sup>1</sup> DSc, Eng. Metalurgista, Prof. Emeritus PUC-Rio, Depto Eng. Química e Materiais, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- <sup>2</sup> MSc, Eng. Metalurgista, Estudante de Doutorado, PUC-Rio, Depto Eng. Química e Materiais, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- <sup>3</sup> PhD, Eng. Metalurgista, Diretor, Techn-ós Inovações Tecnológicas Ltda, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- <sup>4</sup> MSc, Eng. Metalurgista, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- <sup>5</sup> MSc, Eng. Metalurgista, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente a indústria siderúrgica integrada é responsável pela geração de cerca de 600 kg de resíduos por tonelada de aço produzido [1-3]. Neste contexto, as atividades de processamento e recuperação destes materiais, transformando-os em coprodutos, adquire forte importância econômica e ambiental. O presente trabalho apresenta os resultados obtidos no reaproveitamento destes resíduos, confeccionados na forma de briquetes autorredutores, usando duas rotas: via autorredução sólida, e como material reacional refrigerante quando mergulhado em aço líquido. Nas últimas décadas processos baseados na tecnologia de autorredução vêm sendo intensamente estudados e concebidos, sobressaindo-se os processos ITmk3 e TecnoRed [4,5]. Caracterizada por sua rápida cinética, as reações de autorredução abriram não apenas um importante campo de possibilidades na concepção desses novos processos, mas também no aperfeiçoamento de processos tradicionais da cadeia siderúrgica, especialmente no setor de redução, com destaque para as pesquisas envolvendo o uso de aglomerados autorredutores em altos-fornos [6-8]. Por outro lado, a forte endotermicidade desta reação, outra relevante propriedade da autorredução, ainda não teve, todavia, todo seu potencial devidamente explorado.

O presente trabalho apresenta os resultados teóricos referentes à possibilidade de reciclagem dos resíduos particulados gerados na siderurgia integrada, visando a recuperação do ferro contido nas carepas, lamas finas e grossas de LD e os pós e lamas de alto-forno, por meio da reação dos óxidos de ferro com o carbono presente em outros resíduos carbonosos, como os pós de CDQ e de coque e a lama de CWQ. Neste trabalho são apresentados os resultados experimentais obtidos com o briquete tipo (A).

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram produzidos sete tipos de briquetes, formados pelas proporções de resíduos apresentadas na Tabela 1, com cerca de 3% de água e cimento e melaço como aglomerantes. As composições dos resíduos estão mostradas na Tabela 2, e as dos aglomerantes na Tabela 3. A pressão de briquetagem foi de 300kgf/cm<sup>2</sup>.

**Tabela 1.** Proporção dos resíduos na produção dos briquetes

MIX	%C <sub>mix</sub> /%C <sub>est</sub>	Matérias Primas (%)							
		Ferrosos			Carbonosos			Ferro-Carbonoso	
		Carepa	Lama LD		Pó de CDQ	Lama CWQ	Pó de Coque	Pó de AF	Lama de AF
"Grossa"	"Fina"								
I	1.22	45	16	24	5	1	2	2	5
II	2.03	33	12	18	6	1	3	8	19
III	1.84	-	96	-	-	-	4	-	-
IV	2.67	-	92	-	-	-	8	-	-
V	1.51	-	94	-	-	-	6	-	-
VI	0.85	86	-	-	14	-	-	-	-
A	1.08	75	-	-	-	-	-	-	25

Para realizar os testes de redução em fase sólida, utilizou-se uma linha de gases constituída por um forno elétrico tubular e controladores de pressão, vazão e da atmosfera gasosa, conforme ilustrado na Figura 1. Os experimentos de redução sólida foram realizados a 1150° C, os briquetes sendo pré-aquecidos gradativamente até esta temperatura. Tanto a etapa de redução isotérmica (20 minutos), como o pré-aquecimento, tiveram os gases de exaustão analisados utilizando-se um cromatógrafo.

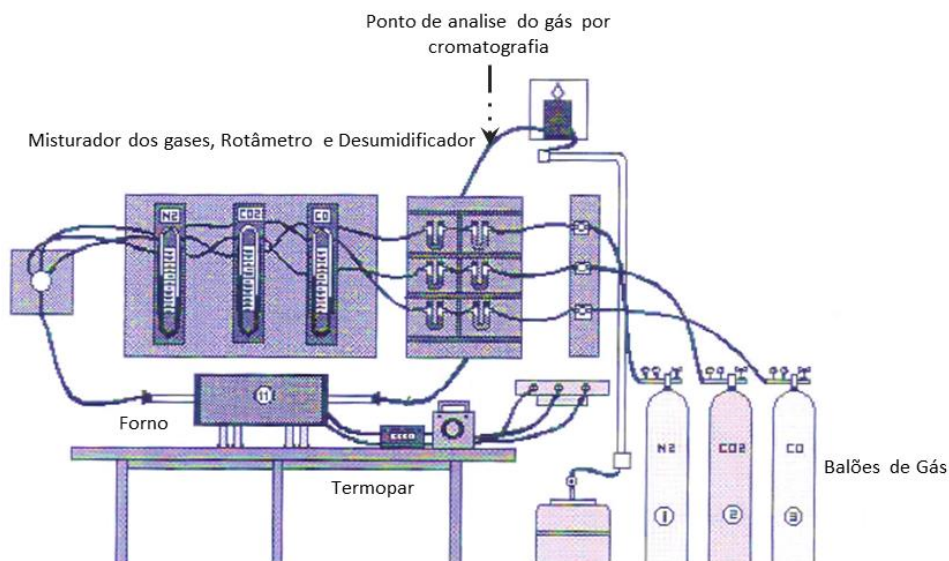
**Tabela 2.** Composição química dos resíduos siderúrgicos

Resíduos	Análise Química (%)											
	Fe <sub>T</sub>	Fe <sup>o</sup>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	P	S	C	MV	Cinzas
Carepa	77.6	17.1	55.7		0.7	0.3	0.07	0.004	0.02	0.17	-	-
Lama LD "Grossa"	83.6	67.0	14.8	-	1.2	5.9	0.48	0.079	0.02	0.64	-	-
Lama LD "Fina"	50.8	7.4	46.9	-	0.9	17	2.44	0.063	0.04	2.22	-	-
Pó de AF	30.5	1.5	4.3	24.8	8.8	1.5	-	0.044	0.47	41.5	-	-
Lama de AF	39.4	2.2	2.7	34.5	5.4	1.3	-	0.054	0.47	32.6	-	-
Lama CWQ	-	-	-	-	-	-	-	-	1.34	82.3	1.8	14.5
Pó de Coque	-	-	-	-	-	-	-	-	1.02	84.3	2.5	12.2
Pó de CDQ	-	-	-	-	-	-	-	-	0.94	89.1	0.7	9.3

**Tabela 3.** Composição química dos aglomerantes.

Aglomerantes								
Cimento	Elementos	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O
	%	62-64	18-22	4-6	2-3	2-4	0.4-0.7	0.5-0.9
Melaço	Elementos	Ca	P	Fe	S	Mg	Na	K
	%	<6	>0.14	0.45	0.64	0.81	0.30	0.60

Os testes de redução em fase líquida necessitaram fusão prévia de um aço carbono (0.56 %C) a 1600°C, utilizando para isso um forno de indução à vácuo (10<sup>-3</sup> atm) e, quando necessário, uma atmosfera controlada por gás argônio (±400 Torr). A Figura 2 ilustra o equipamento utilizado. O banho de aço era sempre previamente mantido a 1600°C, para então se iniciar o procedimento de adição dos briquetes (A). Em seguida, se providenciavam as tomadas de temperatura e de amostras para análise química, segundo o planejamento experimental programado.



**Figura 1.** Equipamento para a redução sólida

No sentido de avaliar a taxa de decréscimo da temperatura do banho devido exclusivamente às ações dos agentes intrínsecos do forno (cadinho, atmosfera, etc.), foi necessária uma análise preliminar para se avaliar a extensão da flutuação térmica sofrida pelo aço líquido, sem a adição dos briquetes. Esse fator foi denominado “efeito forno”.

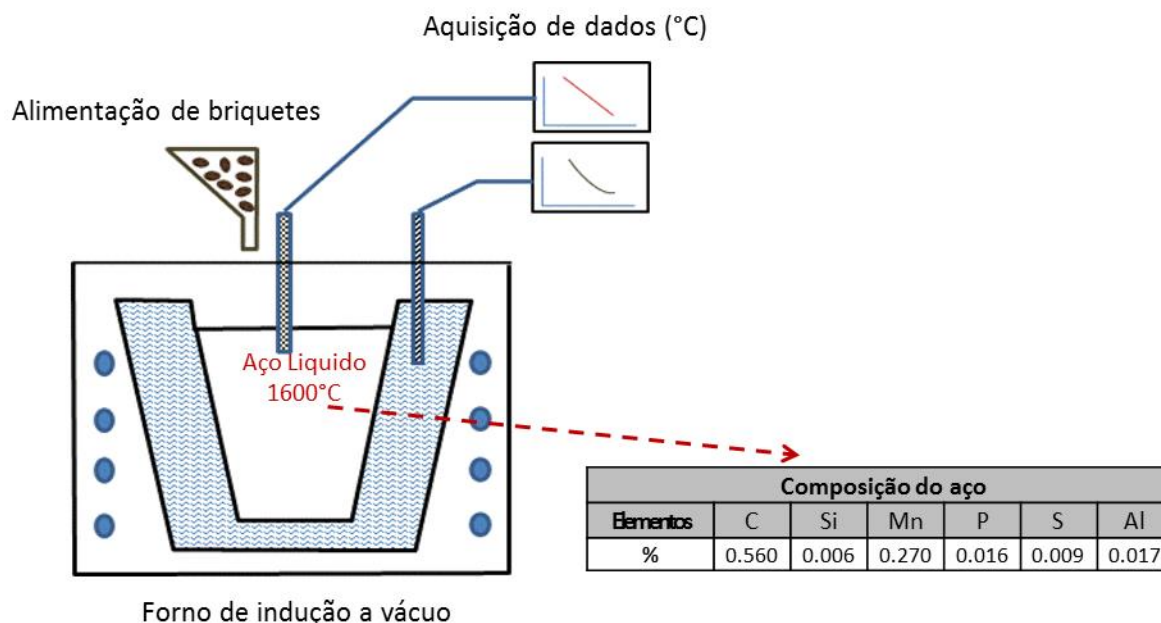


Figura 2. Equipamento para os experimentos em fase líquida.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Redução Sólida

A Figura 3 ilustra os perfis de composição típicos para os gases CO e CO<sub>2</sub>, no gás de exaustão, para o teste com o briquete I, obtidas por cromatografia.

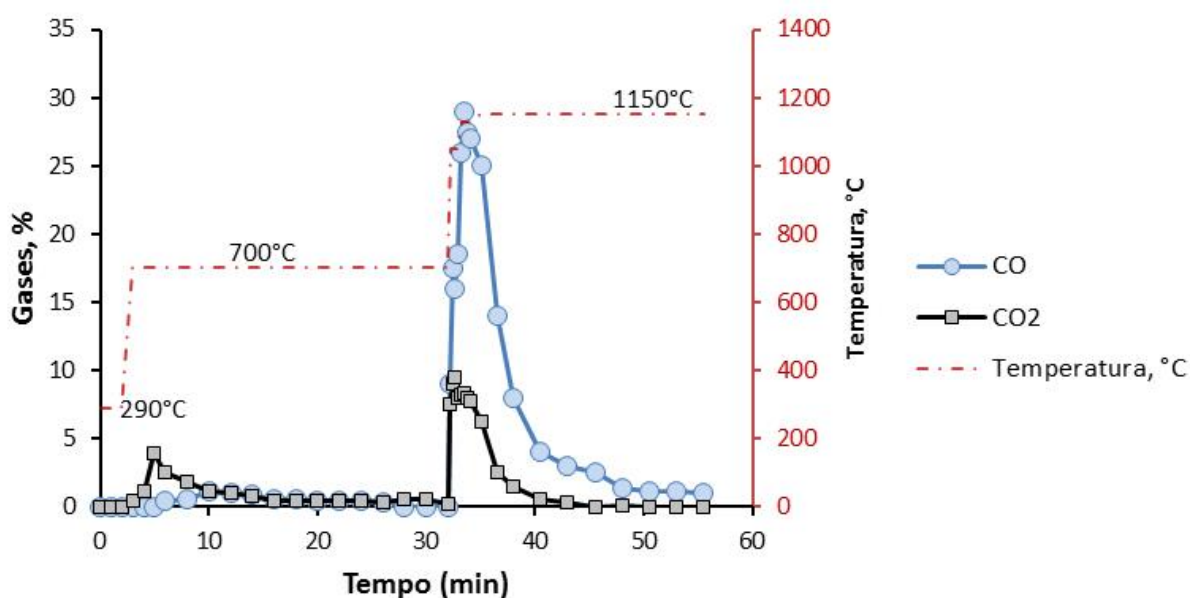


Figura 3. Análise dos gases de saída-ensaio típico (Briquete I)

Observa-se que durante o aquecimento do briquete não houve formação significativa dos gases CO e CO<sub>2</sub>, a não ser no momento em que se atingiu a temperatura de 700°C, já decorridos cerca de 5 minutos, quando se observou uma percentagem de CO<sub>2</sub> em torno de 4% e desprezível de CO. Numa etapa seguinte, na qual a temperatura se elevou de 700 a 1150°C, a percentagem de CO se tornou expressiva, chegando rapidamente a níveis de 27%, devido à reação de Boudouard. Finalmente, os resultados da última etapa, ainda na temperatura de 1150°C mostraram uma queda continua nas percentagens de CO<sub>2</sub> e de CO ao longo do tempo do experimento, por conta da avançada redução dos óxidos de ferro e, assim, da consequente menor extensão da reação de Boudouard, também associadas a uma já menor quantidade de carbono residual.

A fração de redução dos óxidos de ferro para todos os briquetes testados estão apresentadas na Figura 4. As frações de redução levaram em conta a relação entre a massa removida de oxigênio ao longo do ensaio, via os teores dos gases de saída (CO, CO<sub>2</sub>), sobre a massa inicial de oxigênio presente nos óxidos dos briquetes. Esses resultados mostram a influência direta do conteúdo de carbono ( $C_{\text{briq}}/C_{\text{estq}}$ ) sobre a velocidade de redução e de conversão final dos briquetes.

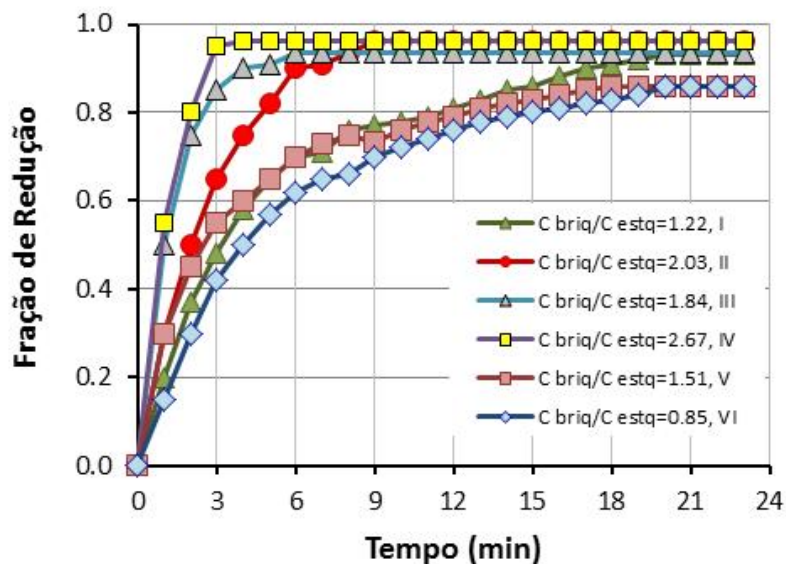


Figura 4. Curvas da fração de redução dos briquetes.

Através da análise química dos briquetes e dos dados obtidos pela cromatografia, a Figura 5 apresenta os resultados do grau de metalização versus tempo. Os resultados mostram que os briquetes com maior relação (carbono no briquete/carbono estequiométrico), exibiram, como esperado, maiores velocidades iniciais de reação.

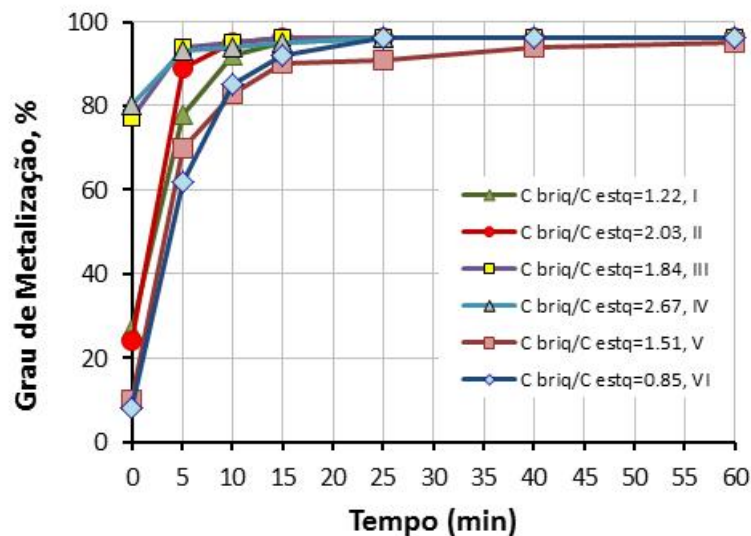


Figura 5. Curvas de grau de metalização dos briquetes.

### 3.2 Adições de Briquetes em Aço Líquido

A Figura 6 mostra, a partir de dados termodinâmicos, o “potencial refrigerante” determinado para cada um dos briquetes produzidos, calculados na base de 100 kg de material, a 1600°C. Este gráfico mostra que todos os briquetes possuem “potencial refrigerante” maior do que o da sucata, sugerindo que seriam necessárias menores quantidades desses briquetes para se obter o mesmo efeito refrigerante da sucata. Além disso, os briquetes 3, 4 e 5 (barras vermelhas), mais ricos em frações metálicas, apresentaram menor poder refrigerante que os demais briquetes, esses mais ricos em óxidos de ferro, principalmente em lama fina de LD e carepa (maior autorreatividade).

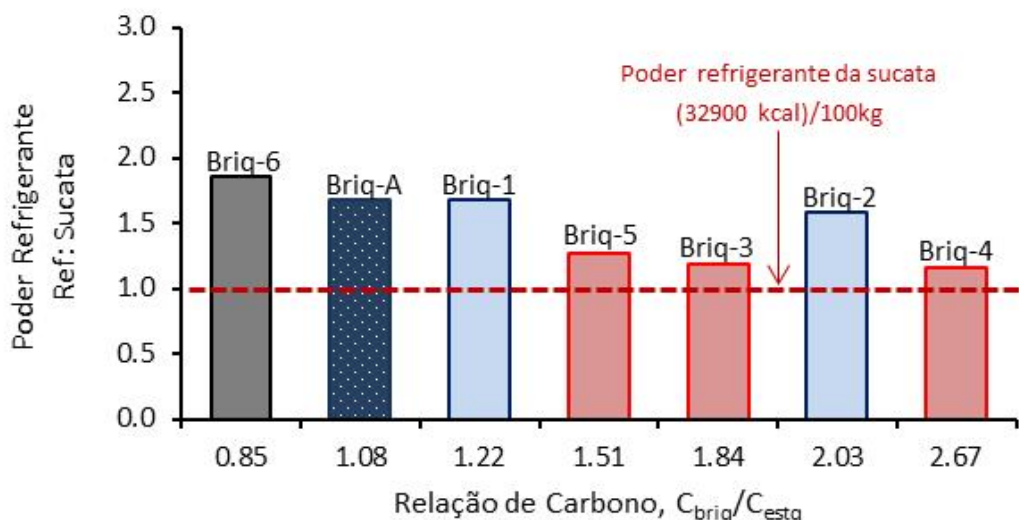
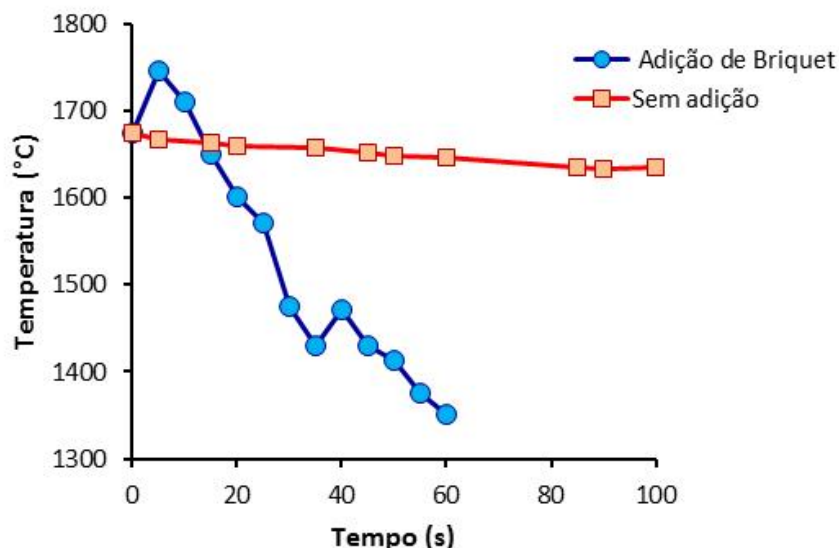


Figura 6. Potencial de refrigeração teórico dos briquetes. Comparação com a sucata.

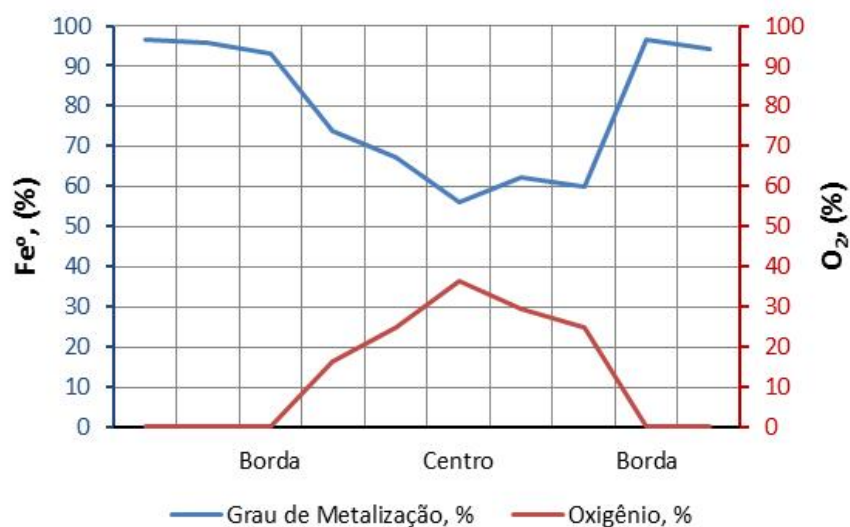
No presente trabalho é apresentado somente o monitoramento experimental da temperatura do banho de aço, quando adicionado o briquete tipo A. O perfil de temperatura versus tempo para este briquete está apresentado na Figura 7. A comparação da curva experimental com a curva do “efeito forno”, possibilitou a análise do “potencial refrigerante efetivo” deste aglomerado, mostrando que sua ação térmica no banho é intensa e rápida. Nos primeiros 10 segundos, observou-se

um aquecimento repentino do aço líquido (pico de temperatura), possivelmente devido às reações de redução indireta dos óxidos de ferro (exotérmicas), além da combustão do carbono do aglomerado com o oxigênio do ar remanescente, aprisionado nos seus poros. Em sequência, por volta do 20º segundo, a curva de temperatura do banho cruzou a do “efeito forno”, e a partir daí a temperatura do banho caiu continuamente (40 segundos), momento em que se iniciou o decréscimo da taxa de resfriamento.



**Figura 7.** Perfil térmico do banho de aço após a adição do briquete tipo A, em relação à curva de resfriamento do sistema forno-cadinho (referência).

A Figura 8 apresenta o resultado da análise do ferro e oxigênio obtidos por MEV, ao longo da seção longitudinal do briquete (A), extraído do aço líquido após uma reação parcial ocorrida nos primeiros 10 segundos. Observa-se que as reações de redução se processaram rapidamente, seguindo o modelo de “redução uniforme interna parcial”, com ferro metálico na periferia e maior concentração de óxidos no centro.



**Figura 8.** Análises, via MEV, do briquete A (adição: 5%), parcialmente reduzido (após 10s), extraído do aço líquido (seção longitudinal).

Finalmente, como resultado dos experimentos realizados em fase líquida é sugerida a fenomenologia ilustrada na Figura 9, que propõe o modelo reacional via

intermediários gasosos, como predominante para o caso da autorredução de um sistema constituído por briquete–aço líquido.

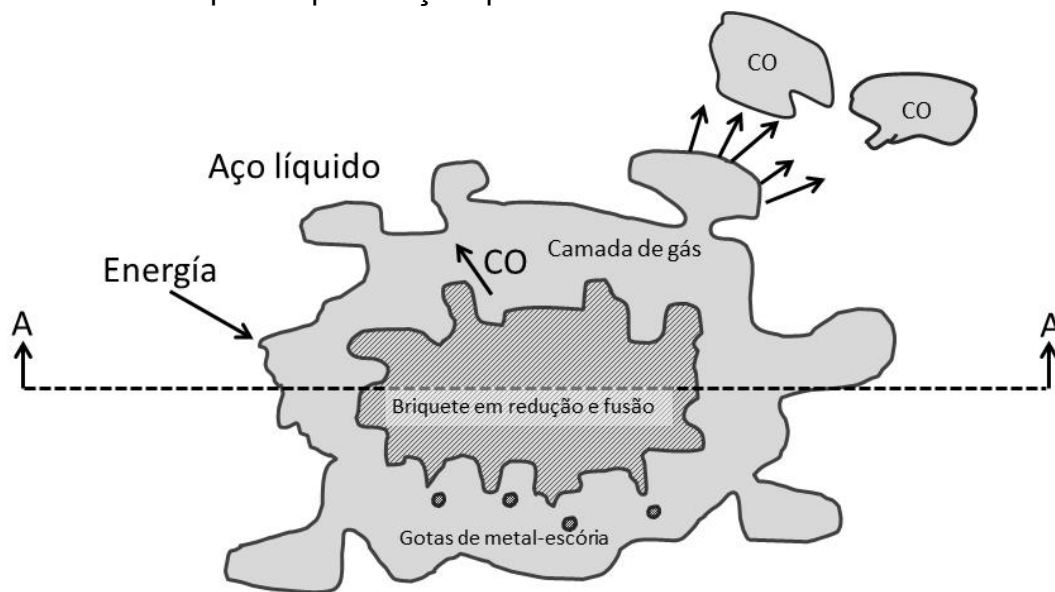


Figura 9. Modelo reacional briquete-aço líquido.

#### 4 CONCLUSÃO

Os seguintes pontos são destacados:

- Os experimentos de autorredução sólida mostraram-se cineticamente favorecidos com o aumento da relação ( $C_{\text{briquete}}/C_{\text{estq}}$ ), o mesmo ocorrendo com a conversão final dos briquetes;
- A elevação da temperatura observada nos primeiros segundos de reação, após a adição dos briquetes em aço líquido, sugeriu a ocorrência de reações exotérmicas, provavelmente do carbono do briquete com o oxigênio remanescente retido nos poros do aglomerado;
- A diminuição contínua da temperatura do aço líquido, observada após os primeiros 5 segundos de teste, se deveu essencialmente às reações de autorredução e fusão das fases;
- Os briquetes com maior valor para a relação  $C_{\text{briquete}}/C_{\text{estq}}$ , precisaram de tempos menores para atingir a conversão máxima a ferro metálico;
- Os experimentos de autorredução com o briquete (A), quando imerso em aço líquido (modelo sólido-líquido), mostraram-se significativamente mais rápidos (1 a 1.5 minutos) que os do modelo de autorredução sólido-gás (5 a 20 minutos);
- As rotas experimentais propostas no presente trabalho, para a reciclagem dos resíduos siderúrgicos, mostraram-se tecnicamente viáveis na escala laboratorial empregada.



## REFERÊNCIAS

- 1 D'Abreu JC, Bentes MAG, Resende CS, produção e caracterização de briquetes autorredutores a serem utilizados como carga metálica na companhia siderúrgica Tubarão. Congresso Anual da ABM, Porto Alegre, RS; 1996.
- 2 Ravaiole de Oliveira LF, Estudo da utilização de briquetes autorredutores em aço líquido como componentes da carga metálica em convertedores LD. (Dissertação de Mestrado). Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. 1998.
- 3 Da Gama Bentes MA, Produção e caracterização de briquetes autorredutores a partir de resíduos industriais visando à aplicação em reatores Metalúrgicos. (Dissertação de Mestrado). PUC-Rio, 1998.
- 4 D'Abreu JC, Tinoco Falero EE. Briquetes Autorredutores de resíduos da Siderurgia Integrada: Reduções em fase Sólida e Líquida. Primer Symposium Perú-Brasil de Siderurgia y Procesamiento de Minerales, polvos y residuos 2014.
- 5 Lima-Peru; 2014.
- 6 Noldin JHJ; D'Abreu JC. Contribuição ao estudo da cinética de redução de briquetes auto-redutores, (Dissertação de Mestrado), Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro; 2002.
- 7 Noldin JHJ, D'Abreu JC. Modelo termoquímico da Autorredução em fornos de cuba, (Tese de Doutorado). Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro; 2007.
- 8 Martins K, D'Abreu JC. Morfologia do Ferro Metálico em Briquetes Autorredutores. [Dissertação de Mestrado], Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro; 2002.