

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE REDUÇÃO DA CAREPA PARA USO EM BRIQUETES AUTORREDUTORES¹

Maurício Covcevich Bagatini²
Victor Zymła³
Eduardo Osório⁴
Antonio Cezar Faria Vilela⁵

Resumo

O presente trabalho buscou avaliar a relação entre o comportamento de redução e as características químicas e morfológicas da carepa, com vistas a sua reciclagem. A caracterização química indicou que a wustita é o constituinte majoritário do resíduo, seguido de menores quantidades de magnetita, hematita e ferro metálico. A carepa em estudo apresenta uma microestrutura complexa com a presença de três fases características: camada externa porosa com alto grau de oxidação, camada intermediária de wustita densa e camada interna de wustita porosa. As medidas termogravimétricas mostram que em altas temperaturas é possível atingir um elevado grau de redução em um tempo relativamente curto. Em baixas temperaturas as reações de carburação/deposição de carbono perturbam a análise cinética de redução.

Palavras-chave: Carepa; Óxidos de ferro; Mecanismos de redução; Reciclagem.

STUDY OF THE REDUCTION BEHAVIOR OF MILL SCALE TO USE IN SELF REDUCING BRIQUETTES

Abstract

This work is aimed at evaluating the relationship between the reduction behavior and the chemical and morphological characteristics of mill scale, regarding its recycling possibilities. The chemical characterization indicated that wustite is the major constituent of this waste, with small quantities of magnetite, hematite and metallic iron. This mill scale presents a complex microstructure with three characteristic phases: external layer with high level of oxidation, intermediary layer of dense wustite and internal layer of porous wustite. The thermogravimetric measurements show that at high temperatures it is possible to reach a high reduction level in relatively short time. At low temperatures the carburization/carbon deposition disturbs the analysis of the reduction kinetics.

Key words: Mill scale; Iron oxides; Reduction mechanisms; Recycling.

¹ Contribuição técnica ao 40º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas e 11º Seminário Brasileiro de Minério de Ferro, 19 a 22 de setembro de 2010, Belo Horizonte, MG.

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, 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

Nas diversas etapas de fabricação do aço em uma usina siderúrgica são geradas cerca de 500 kg/t de resíduos sólidos de naturezas distintas.⁽¹⁾ Entre estes resíduos estão aqueles com potencial de reciclagem no próprio processo e outros que apresentam baixos teores de ferro e, portanto, devem ser destinados a outros fins. Possibilitar a reciclagem ou direcionar de forma sustentável os resíduos sólidos gerados nas usinas siderúrgicas é um dos grandes desafios deste setor industrial para os próximos anos.⁽²⁾

Durante as etapas de lingotamento contínuo e conformação mecânica o aço é submetido a gradientes térmicos em condições de atmosfera oxidante, que origina a formação de uma camada superficial de óxidos de ferro denominada carepa (correspondente a cerca de 2% do aço produzido). Trata-se de um resíduo rico em ferro e que tem sua composição distribuída essencialmente na forma de óxidos, como wustita (FeO), magnetita (Fe₃O₄) e hematita (Fe₂O₃).⁽³⁻⁶⁾

Nas usinas integradas, a carepa é freqüentemente utilizada como matéria-prima para as plantas de sinterização. Entretanto, em *mini-mills* que operam fornos elétricos a arco e não dispõem de plantas de sinterização, não há indicações de aplicação concreta para a reciclagem deste resíduo na própria usina. Ainda, a disposição deste rejeito em aterros e pátios de resíduos deve seguir as normas ambientais pertinentes, visto que pode ser classificado como resíduo perigoso (Classe I, NBR 10004:2004).⁽³⁾

A introdução de briquetes autorredutores em forno elétrico a arco se mostra como uma possibilidade para viabilizar a reciclagem deste resíduo em usinas *mini-mills*.⁽⁷⁾ Para isso, é indispensável conhecer a natureza e o comportamento de redução dos óxidos de ferro contidos, uma vez que as condições particulares nas quais a carepa é gerada devem influenciar as características químicas, físicas e morfológicas dos óxidos formados.

A redução dos óxidos de ferro tem sido o foco de um grande número de estudos fundamentais e aplicados. Uma excelente visão sobre os mecanismos de redução dos óxidos de ferro podem ser encontrados na monografia de Turkdogan.⁽⁸⁾ De acordo com estes estudos, a redução pode ser controlada pelos seguintes mecanismos: redução interna uniforme (não há resistência para a difusão do gás), controle misto (depende da difusão e da reação química) e difusão de gás na camada reduzida (controlado pela difusão do gás redutor). O mecanismo de redução varia em função das condições nas quais o processo ocorre, sendo a temperatura, o tamanho de partícula, a pressão parcial do gás redutor e a natureza morfológica dos óxidos e dos produtos formados, os principais fatores a serem considerados. Szekely, Evans e Sohn,⁽⁹⁾ em suas pesquisas de reações gás-sólido, apresentam diversos modelos para representar o comportamento cinético de redução dos óxidos de ferro através de gases redutores. A redução dos óxidos de ferro com carbono sólido foi também alvo de estudo destes pesquisadores. Normalmente, a cinética destas reações tem sido representadas por modelos relativamente simples, onde se considera que o processo é quimicamente controlado e de primeira ordem.⁽¹⁰⁾

Tendo em vista a carência de estudos específicos de redução dos óxidos de ferro formados na carepa, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a relação entre o comportamento de redução e as características químicas e morfológicas deste material. Este primeiro estudo concerne a redução da carepa a partir de gases redutores, contudo, este conhecimento deve contribuir para a compreensão dos fenômenos envolvidos na autorredução.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste estudo foi utilizada a carepa gerada nos setores de lingotamento e de conformação mecânica de uma usina siderúrgica e não sofreu qualquer tipo de tratamento anteriormente a realização dos ensaios.

A metodologia adotada para atingir os objetivos do presente trabalho se divide em três principais itens: caracterização química, caracterização morfológica e experimentos de redução dos óxidos de ferro da carepa. Para as análises de composição química a amostragem foi realizada a partir da técnica de quarteamento, enquanto que para os demais experimentos as amostras foram escolhidas aleatoriamente. Estes itens estão descritos em maiores detalhes a seguir.

2.1 Caracterização Química

A composição química da carepa foi avaliada a partir de diferentes técnicas analíticas, com o intuito de determinar a natureza dos óxidos de ferro e os contaminantes presentes.

A partir da técnica de espectroscopia de emissão atômica (ICP - Inductively Coupled Plasma) se determinou os elementos majoritários contidos na carepa, exceto oxigênio.

A identificação dos óxidos de ferro presentes no material se deu via difração de raios-x, com velocidade e intervalo de varredura do goniômetro de 1 segundo para $0,02^\circ$ de degrau de 2 a $72^\circ 2\theta$, respectivamente. Para quantificar os compostos associados ao ferro, utilizou-se a espectrometria Mössbauer, com fonte ^{57}Co numa matriz de Rh e um contador proporcional Kr (CO_2) como detector.

2.2 Caracterização Morfológica

No presente trabalho realizou-se a análise granulométrica do resíduo, tal como ele é gerado na usina, através da técnica de peneiramento. Utilizou-se peneiras de acordo com as seguintes faixas de granulometria: 3,15; 2,5; 1; 0,6; 0,3 e 0,1mm.

Os aspectos morfológicos da carepa foram avaliados através de porosímetro de mercúrio e de observações em microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura (MEV) com microssonda EDS.

2.3 Experimentos de Redução

Os experimentos de redução foram realizados com objetivo de conhecer oxigênio redutível e o comportamento cinético de redução da carepa. A execução destes ensaios se deu em termobalança Netzsch/STA 409 PC com sistema de injeção de gases e aquisição de dados.

Para determinar a quantidade de oxigênio redutível associado as diferentes fases de óxidos de ferro, foram realizados dois tipos de ensaio, ambos a 1100°C . Na primeira série de ensaios seguiu-se a sequência redução/oxidação da carepa. Nesses experimentos utilizou-se CO puro até a total perda de massa do material e posteriormente foi injetado ar no sistema. A segunda série de experimentos foi também realizada em duas etapas. Inicialmente se introduziu uma mistura gasosa de 50% de CO e 50% de CO_2 , com objetivo de reduzir a carepa até a composição da wustita. Após a estabilização da massa, a composição de gases foi alterada para 90% CO e 10% CO_2 , visando reduzir completamente a wustita a ferro metálico.

O estudo cinético de redução dos óxidos de ferro da carepa foi executado no intervalo de temperatura entre 800°C e 1.200°C em duas diferentes condições de atmosfera, CO puro e mistura 90%CO/10%CO₂, com vazão total de gás igual a 200 ml/min. A massa utilizada foi de cerca de 50 mg com amostras de três diferentes granulometrias representativas da distribuição granulométrica do material.

As misturas gasosas utilizadas nos ensaios foram determinadas a partir do diagrama de Chaudron e os valores de conversão foram calculados através da razão entre a perda de massa no tempo t e a máxima perda de massa da amostra.

3 RESULTADOS

3.1 Composição Química

Na Tabela 1 são apresentados os resultados referentes a análise elementar obtida por espectroscopia de emissão atômica da carepa. O resultado fornecido pela análise de Emissão Atômica por Plasma não identifica oxigênio e carbono.

Tabela 1 – Análise por espectroscopia de emissão atômica

Elementos	Fe	Al	W	Mn	Cr	Ni	Si
%	69,0	1,95	0,83	0,65	0,32	0,10	0,05

Como pode ser observado, a carepa apresenta um elevado teor de ferro, sendo este o principal constituinte do resíduo. Também foram encontrados em quantidades significativas alumínio, tungstênio, manganês, cromo, níquel e silício. Entretanto, os teores encontrados para estes elementos, considerados contaminantes, não devem ser deletérios ao processo de fabricação do aço e, assim, não inviabilizam a reciclagem do ferro.

Possivelmente, os elementos contaminantes identificados se encontram na sua forma oxidada mais estável. Estima-se, portanto, a partir da análise de ICP, que tais impurezas correspondem a cerca de 8%.

A Figura 1 apresenta os constituintes cristalinos identificados via difração de raios-x. As fases encontradas foram hematita, magnetita e wustita, evidenciando, portanto, que a carepa é constituída essencialmente de óxidos de ferro.

A distribuição quantitativa dos óxidos foi determinada através da análise de Mössbauer (Tabela 2). O óxido de ferro wustita (FeO) é o composto mais abundante (74%), seguido pela magnetita (18%), hematita (7%) e apenas 1% de ferro metálico. Provavelmente a identificação do ferro metálico se deve a maior precisão dessa técnica analítica frente a difração de raios-x. É importante ressaltar ainda, que a espectroscopia Mössbauer analisa somente os compostos associados ao ferro, desconsiderando os demais presentes.

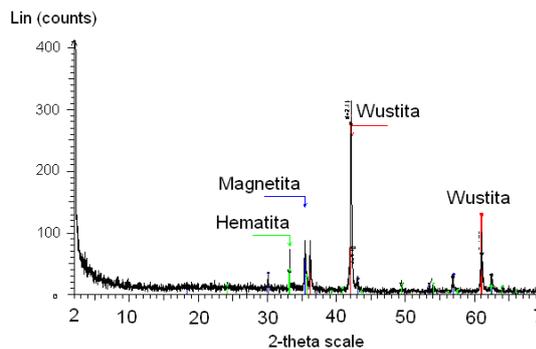


Figura 1 – Difratoograma da carepa.

Tabela 2 - Análise por espectroscopia Mössbauer

Constituintes	O/Fe	% em massa
Fe ₂ O ₃	1,5	7
Fe ₃ O ₄	1,333	18
FeO	1,056	74
Fe	0	1

Considerando que a carepa contém cerca de 8% de impurezas (conforme determinado pela técnica de ICP), as fases ferrosas devem corresponder a valores próximos de 92%. Discriminando-se o teor de ferro e oxigênio contido em cada um dos óxidos de ferro e multiplicando pelo teor de fases ferrosas indicadas por ICP (0,92), o teor de ferro total e oxigênio encontrados é de 69,7% e 22,3%, respectivamente (relação O/Fe = 1,12).

3.2 Características Morfológicas

A forma bem como as dimensões das partículas são de interesse quando se busca avaliar os meios de reciclagem (através de briquetes, pelotas, lança injetora etc.) e os mecanismos que controlam a cinética de reação do material. A seguir serão mostrados os resultados referentes às características de granulometria, morfologia externa e morfologia interna (microestrutura e porosidade) da carepa.

A Figura 2 mostra o gráfico referente a análise granulométrica. Observa-se que grande parte (superior a 50%) do material tem tamanho de partícula maior que 1mm e que apenas uma pequena parcela (cerca de 5%) se encontra na condição de finos abaixo de 0,1 mm.

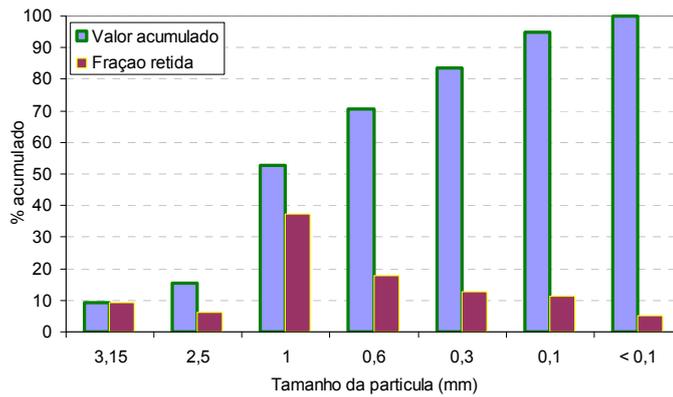


Figura 2 – Distribuição granulométrica parcial e acumulada da carepa.

A análise visual a olho nu das partículas mais grosseiras (acima de 3,15mm) permite observar que em geral a carepa tem formato plaquetas, com espessura que varia de 0,1 mm a 0,2 mm e comprimento/largura entre 2 mm e 10 mm. As Figuras 3a e 3b, ilustram as principais características geométricas da carepa em estudo.

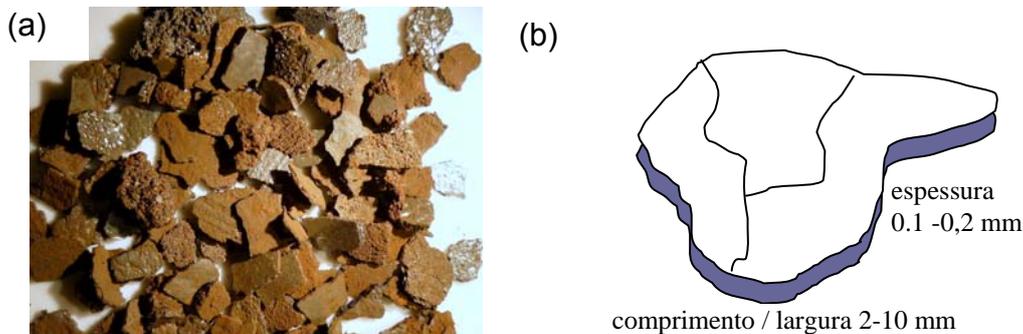


Figura 3 – Morfologia da carepa a olho nu (a) e figura esquemática das dimensões das partículas (b).

Observou-se em microscópio óptico e em microscópio eletrônico de varredura a morfologia da carepa através da secção transversal de uma plaqueta. A figura 4a mostra a complexidade microestrutural da carepa. Verificam-se no perfil da amostra, três principais zonas com diferentes texturas: camada externa fina, camada densa e camada porosa.

Essas distinções também podem ser observadas na imagem obtida por MEV e nas análises elementares realizadas por microsonda EDS (Figura 4b). De acordo com a relação O/Fe determinada nas três diferentes zonas e baseado nos estudos já realizados para este material [5,6] a camada externa fina é composta essencialmente de óxidos de ferro com alto grau de oxidação (hematita e magnetita) e as zonas densa e porosa correspondem, respectivamente, a wustita densa e a wustita porosa.

Estas indicações também são coerentes com a análise quantitativa de Mössbauer mostrada no item 3.1, onde se encontrou a wustita como composto predominante na carepa. Porém, devido à friabilidade do material, tais camadas não são necessariamente sempre coexistentes na mesma partícula.

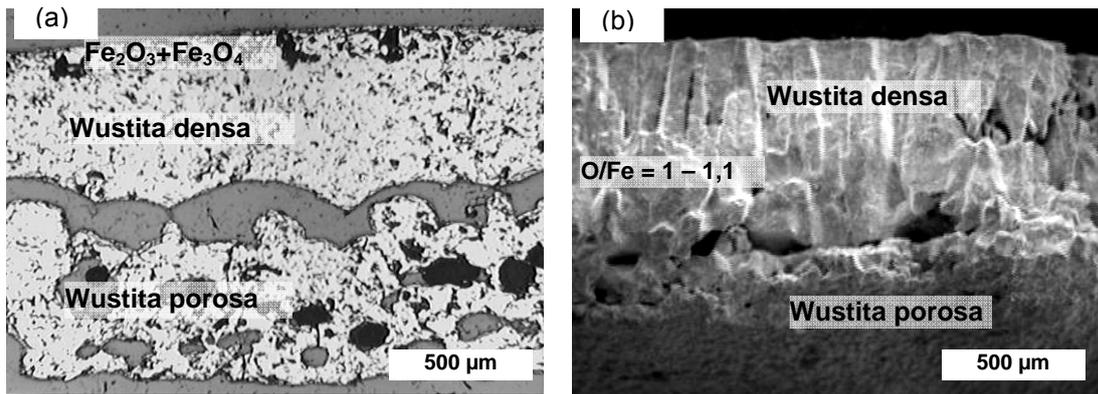


Figura 4 – Microestrutura observada em microscópio óptico (a) e MEV (b).

Duas curvas características de porosidade da carepa, obtidas via porosímetro de mercúrio, são mostradas no gráfico da figura 5. Os valores de porosidade mostrados na figura (cerca de 25% e 12%) evidenciam a heterogeneidade morfológica da carepa. A partir do gráfico é possível observar ainda que tais valores de porosidade diferem, principalmente, devido ao volume de poros na faixa 100 µm, considerados relativamente grandes.

O valor médio de densidade esquelética (densidade real) medida para as amostras de carepa foi aproximadamente 5,4 g/ml. O resultado é razoável, uma vez que o valor encontrado se situa entre os valores de densidade teórica da hematita (5,24 g/ml) e da wustita (5,7 g/ml).

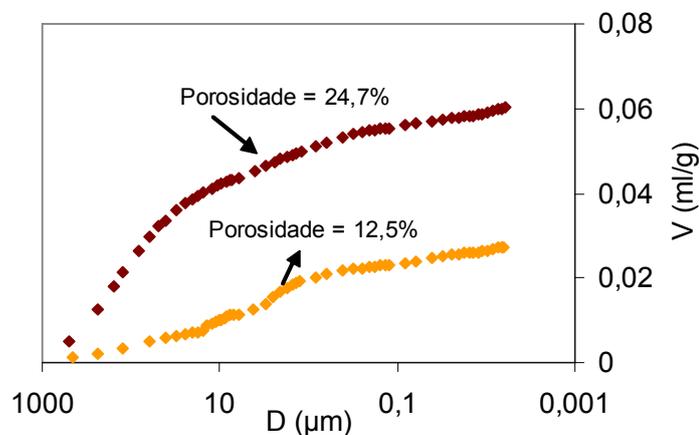


Figura 5 – Curvas de porosidade para diferentes amostras de carepa.

3.4 Ensaios de Redução

A seguir são mostrados os resultados dos ensaios de redução realizados em termobalança.

3.4.1 Determinação do oxigênio redutível

A Figura 5a mostra um exemplo de experimento redução/oxidação. Nesse tipo de experimento a carepa foi reduzida com CO puro e posteriormente oxidada com ar. Observa-se na figura a perda de massa da amostra em condições redutoras enquanto que nas condições oxidantes se tem um ganho de massa. Considerando

que as variações de massa se devem somente a remoção ou a absorção de oxigênio associado ao ferro e que a relação O/Fe inicial da carepa é de 1,12, o gráfico mostra que a amostra atinge o estado de ferro metálico nas condições redutoras (O/Fe = 0) e nas condições oxidantes apresenta uma relação O/Fe muito próxima da hematita (O/Fe = 1,47).

Uma curva que exemplifica os experimentos de redução da carepa em duas etapas é mostrada na Figura 5b. Na primeira etapa de redução, o valor de perda de massa variou de 1 a 2%. Essa perda de massa deve estar associada a redução dos óxidos de ferro hematita e magnetita para a condição de wustita, uma vez que os compostos Fe_2O_3 e Fe_3O_4 não permanecem em equilíbrio em tais condições de temperatura e atmosfera. Na segunda etapa a variação de perda de massa observada foi de 20 a 22%, atribuído essencialmente a remoção do oxigênio da wustita presente na carepa. Estes resultados se aproximam dos valores obtidos pelos cálculos teóricos estimados através da caracterização química da carepa.

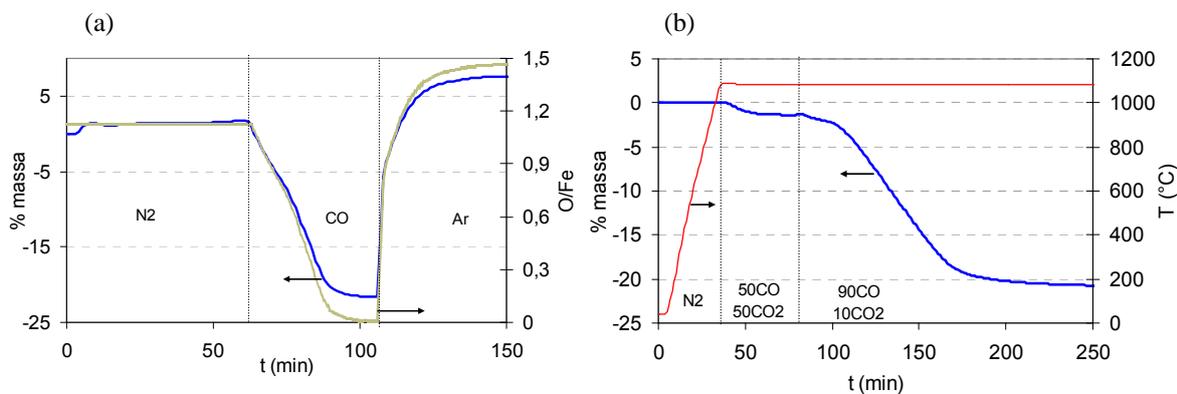


Figura 5 – Curva de redução/oxidação de carepa a 1.100°C (a) e curva de redução da carepa em duas etapas (b).

3.4 Estudo Cinético

O estudo cinético de redução dos óxidos de ferro da carepa foi executado para duas diferentes condições de atmosfera com três tamanhos distintos de partícula. Tais ensaios foram realizados na faixa de temperatura entre 800°C e 1.200°C. Para calcular os valores de conversão, de interesse no estudo cinético mostrado a seguir, utilizou-se a máxima de perda de massa observada para cada amostra, que variou entre 22% e 24%.

Inicialmente os experimentos de redução foram realizados em atmosfera de CO puro. O gráfico da Figura 6a ilustra as curvas de conversão tipicamente obtidas para diferentes temperaturas. De modo geral, a velocidade de conversão aumenta com a temperatura. Entretanto, nas condições de baixa temperatura, verificou-se um comportamento de variação da massa inesperado. Observa-se no gráfico a inflexão das curvas de conversão, sendo que para as amostras submetidas a 830 e 900°C a conversão diminui, indicando que há um ganho de massa da amostra. Como se percebe no gráfico, a tendência de deflexão das curvas (diminuição da velocidade de redução) diminui com o aumento de temperatura.

Conforme apontado no digrama de Chaudron, em temperaturas abaixo de 1.000°C existe a possibilidade de carburação do ferro, que da origem a cementita (Fe_3C), como já foi mostrado no passado por Turkdogan e Vinters⁽¹¹⁾ e mais recentemente por Mondal et al.⁽¹²⁾

Para verificar a ocorrência deste fenômeno no presente estudo, interrompeu-se o ensaio a 0,3 de conversão de uma amostra de carepa a submetida a redução em 830°C, para a análise de carbono. O percentual em massa de carbono encontrado via analisador de carbono (LECO) foi de 7% e, portanto, ficou evidente ocorrência da carburação/deposição de carbono nestes ensaios.

Visto que os ensaios de redução nas condições de CO puro dificultam a análise cinética da redução dos óxidos de ferro contidos na carepa, passou-se a utilizar uma mistura de 90% CO e 10% CO₂. As curvas de conversão obtidas para a mistura 90%CO e 10%CO₂ são mostradas na figura 6b. De modo geral, para mais altas temperaturas se tem maiores velocidades de conversão, assim como nos ensaios realizados ao CO puro. Entretanto, os experimentos feitos com mistura 90% CO 10% CO₂ apresentam as curvas de conversão com menor deflexão durante o ensaio. Tal comportamento deve ser indicativo do menor efeito da carburação/deposição em atmosfera com incremento de CO₂.

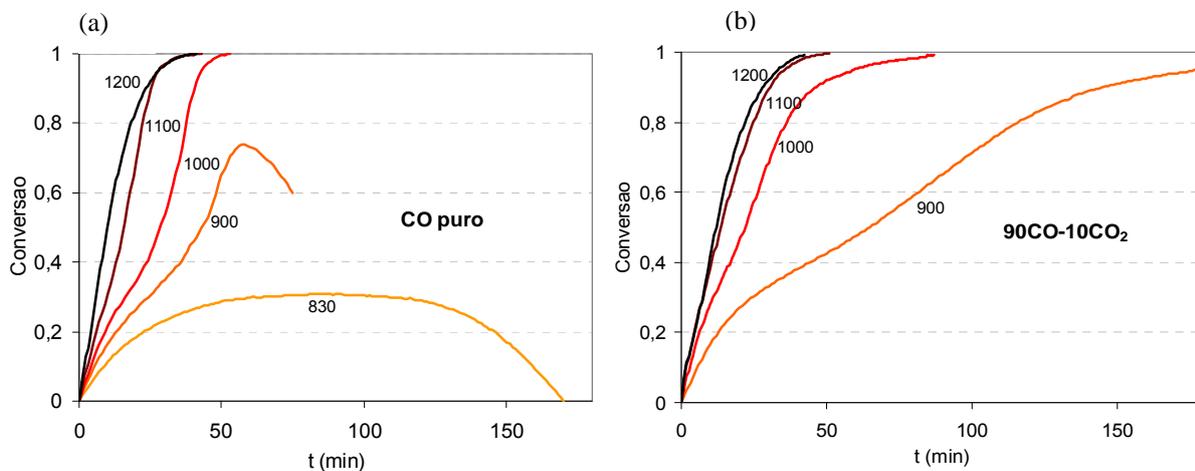


Figura 6 – Curvas de conversão da carepa em CO puro (a) e com mistura 90CO-10CO₂ para diferentes temperaturas.

No caso mais extremo observado (maior velocidade de redução), a amostra submetida a 1.200°C em CO puro atinge cerca de 0,7 de conversão em apenas 15 minutos. No entanto, para atingir este mesmo valor de conversão nas mesmas condições de atmosfera, a 1.000°C, é necessário 35 minutos.

O efeito da atmosfera mostra que para altas temperaturas a taxa de perda de massa é favorecida pelo uso de CO puro. Porém a 1.000°C, se observa que a velocidade de perda de massa nas condições de CO puro é inferior quando comparada as condições de 90CO-10CO₂.

Os gráficos da Figura 7 ilustram a influência da granulometria sobre o comportamento de conversão da carepa. A 1.000°C nota-se que o menor tamanho de partícula ocasiona um aumento significativo na velocidade de conversão. No entanto, na temperatura de 1200°C, o comportamento de conversão verificado para as amostras de diferentes granulometrias é bastante parecido. Neste ultimo caso, a amostra mais grosseira (1 mm – 2,5 mm) se distingue sutilmente das demais por apresentar uma velocidade de conversão mais lenta no início da redução e mais rápida nos últimos estágios de conversão.

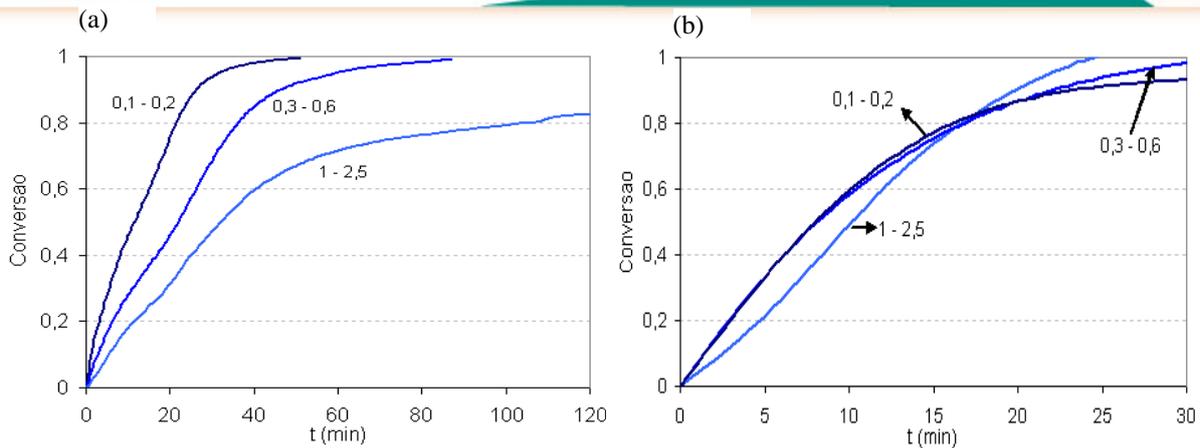
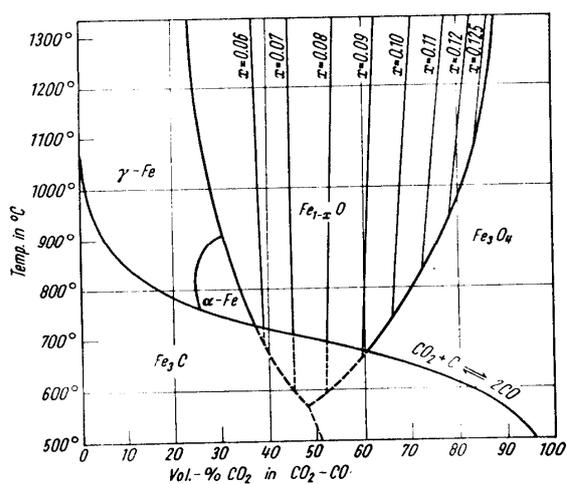


Figura 7 – Curvas de conversão da carepa com mistura 90CO-10CO₂ para três diferentes granulometrias a 1.000°C (a) e 1.200°C (b).

4 DISCUSSÃO

O presente estudo de redutibilidade da carepa teve como objetivo verificar se a velocidade de redução dos óxidos de ferro contidos é suficiente para garantir o alto grau de metalização dos briquetes autorredutores nas condições do forno elétrico a arco. Buscou-se ainda encontrar uma equação cinética de redução e determinar suas constantes para a um posterior modelo do processo global. A forma inesperada das curvas cinéticas obtidas (particularmente em baixas temperaturas) exigiu um estudo aprofundado a respeito do possível mecanismo de redução da carepa ao CO. De fato, nas condições escolhidas, a determinação deste mecanismo se tornou mais complexo uma vez que a redução é acompanhada pela carburação do ferro (cimentação) e de depósito de carbono. Essas duas reações paralelas influenciam a taxa global de reação e perturbam a análise cinética da redução.

As condições escolhidas para a realização dos ensaios de redução são classificadas em quatro grupos: A, B, C e D, de acordo com a temperatura e composição do gás redutor. Estes pontos estão representados na Figura 8.



- | | |
|--|---|
| <p>A
CO puro
Alta temperatura
Ferro poroso
Sem carburação
Sinterização do ferro</p> | <p>T B
CO/CO₂
Alta temperatura
Ferro denso
Sem carburação
Sinterização do ferro</p> |
| <p>C
CO puro
Baixa temperatura
Ferro denso
Muito alto potencial de carburação</p> | <p>D
CO/CO₂
Baixa temperatura
Ferro denso
Alto potencial de carburação</p> |

Figura 8 – Condições experimentais dos ensaios de redução da carepa e as respectivas considerações sugeridas pelo diagrama de Chaudron⁽¹³⁾ e estudos anteriores.

Os pontos A e C correspondem aos ensaios realizados com CO puro e B e D se referem a mistura 90%CO e 10% CO₂. Com relação a temperatura, os ensaios A e B são considerados como de alta temperatura enquanto C e D são os ensaios de baixa temperatura. Esta figura também apresenta (ao lado direito) um resumo esquemático das conclusões obtidas a partir do diagrama de Chaudron e de estudos já realizados anteriormente. Foram assinalados os fenômenos que podem influenciar a cinética de redução, sobretudo em função da morfologia do ferro reduzido.^(8,9)

A análise das curvas cinéticas de redução da carepa indica um mecanismo complicado devido a sua composição química, cristalina e, mais particularmente, sua morfologia de maior complexidade que aquela dos óxidos de minério de ferro.

Observou-se na microestrutura da carepa três diferentes fases morfológicas (Figura 4), que provavelmente apresentam comportamentos de redução distintos.

A primeira fase morfológica se trata de uma camada fina (algumas dezenas de micrometros) e relativamente porosa, constituída de hematita e magnetita, situada em uma das faces das plaquetas de carepa. Tendo em vista as composições de gás utilizadas (ricas em CO) e, por conseguinte, a grande distancia do equilíbrio, as condições são bastante favoráveis para a redução destes óxidos. Portanto, a redução dessa fase pode ser realizada fácil e rapidamente.

A segunda fase morfológica, suscetível a se reduzir de forma relativamente rápida, é a wustita porosa. A terceira fase, qual a redução em principio parece mais difícil, é a wustita densa. Entretanto, em seus estudos Turkdogan e Vinters⁽¹⁴⁾ mostraram que a redução da wustita densa pode ser mais rapida que a redução da wustita porosa, pois de fato, esta velocidade depende não somente da morfologia inicial da wustita, mas também da morfologia dos produtos de redução.

Dois produtos de redução são possíveis. Em temperaturas elevadas (1.100°C -1.200°C) o produto de redução é o ferro metálico enquanto que nas temperaturas mais baixas (800°C – 900°C), a redução pode ser acompanhada da carburação do ferro reduzido com a formação de Fe₃C. Quanto mais o ferro produzido é denso, mais a velocidade de redução deve ser limitada pela difusão e pelo crescimento de uma camada de carboneto em baixa temperatura. Mais ainda, o deposito de carbono livre sobre a superfície dos grãos podem ocultar completamente e mesmo interromper a perda de massa devido a redução, como mostram as curvas de baixa temperatura (Figura 6).

Com relação a redução da wustita densa, Rist e El Moujahid⁽¹⁵⁾ mostraram que as condições mais severas de redução (alta temperatura e CO puro) favorecem a formação do ferro poroso, enquanto que o ferro denso se forma em condições menos rigorosas (temperaturas mais baixas e CO parcialmente oxidado). De fato, observou-se morfologias distintas para o ferro formado em diferentes condições de redução e de morfologia inicial da wustita contida na carepa. As duas morfologias de ferro características (denso e poroso), encontradas na carepa reduzida, são mostradas na Figura 9.

Considerando os limites termodinâmicos (diagrama de Chaudron) e a morfologia da carepa, na Tabela 3 foi proposto um esquema de reação e o provável modelo cinético de cada fase: redução interna uniforme para a camada fina de hematita e magnetita, controle misto para a camada de wustita porosa e controle por difusão para a camada de wustita densa. Esta análise de mecanismo de redução de carepa é uma etapa preliminar para a construção de um modelo global de redução de briquetes autorredutores constituídos de carepa. O modelo global representará o aquecimento do briquete, a gaseificação do redutor e a redução dos óxidos de ferro da carepa.

Com vistas à reciclagem da carepa, além do elevado teor de ferro contido, verificou-se que em torno de 15 minutos a 1.200°C, cerca de 70% do oxigênio da carepa é removido, para todas as granulometrias testadas. A alternativa de uso da carepa em briquetes autorredutores pode ser ainda mais atrativa, uma vez que as condições cinéticas devem ser favorecidas pelo íntimo contato entre o redutor e os óxidos de ferro.

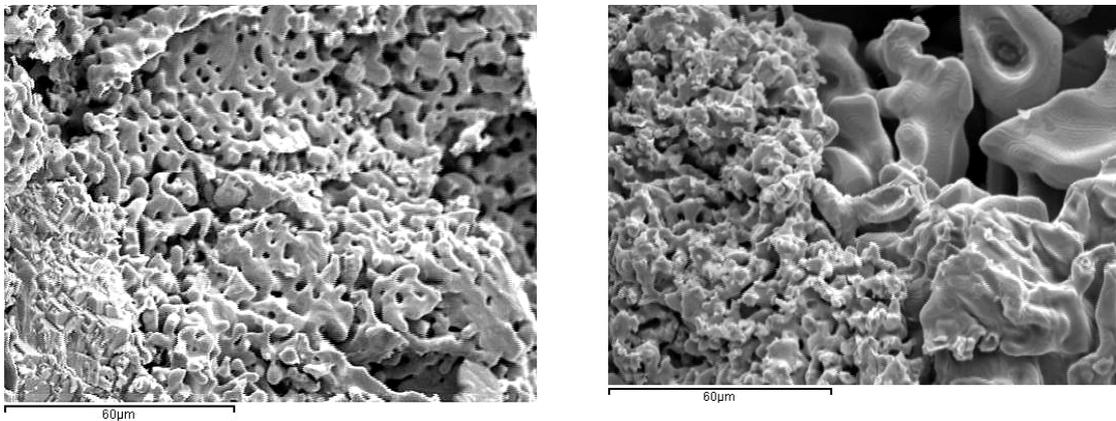
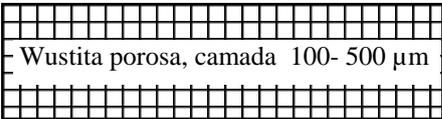
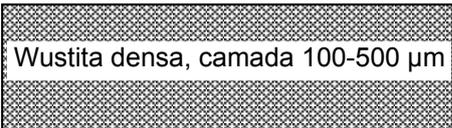


Figura 9 – Ferro poroso da carepa a 1.100°C – A (a) e ferro poroso e denso a 900°C - D (b).

Tabela 3 – Esquema de reações e modelo cinético indicado para cada fase

	Esquema de reação	Cinética
1  Hem + Mag camada 10 – 50 µm	$Fe_2O_3 + CO = Fe + CO_2$ $Fe_3O_4 + CO = Fe + CO_2$	Alta redutibilidade Reação homogênea
2  Wustita porosa, camada 100- 500 µm	Alta temperatura $'FeO' + CO = Fe + CO_2$ Baixa temperatura $'FeO' + CO = Fe_3C + CO_2$ $2CO = C + CO_2$	Redutibilidade intermediária Controle por reação química ou difusão de gás
3  Wustita densa, camada 100-500 µm	Alta temperatura $'FeO' + CO = Fe + CO_2$ Baixa temperatura $'FeO' + CO = Fe_3C + CO_2$ $2CO = C + CO_2$	Baixa redutibilidade Controle por difusão

5 CONCLUSÃO

O estudo tem o intuito de contribuir para a compreensão dos fenômenos envolvidos na autorredução da carepa. Nesse trabalho, a carepa foi submetida a caracterização química, morfológica e de redução. Quimicamente a carepa é constituída de uma mistura óxidos de ferro relativamente pura (8% de impurezas), com grau médio de oxidação (O/fe) de 1,12 e a wustita como principal óxido. As observações em microscópio e as análises de porosimetria indicaram a heterogeneidade e complexidade morfológica da carepa. Três fases características em forma de camadas foram identificadas: camada externa porosa com alto grau de oxidação, camada intermediária de wustita densa e camada interna de wustita porosa.

As medidas termogravimétricas de redução em CO puro e mistura 90%CO-10%CO₂, mostram que em altas temperaturas (1.200°C – 1.100°C) é possível atingir um elevado grau de redução em um tempo relativamente curto. Em temperaturas

relativamente baixas (1.000°C - 800°C) as reações paralelas e parasitas perturbam a análise cinética de redução. Estas reações se referem a carburação do ferro e a deposição de carbono. Verificou-se a influência do tamanho de partícula sobre a cinética de redução apenas em baixas temperaturas.

Finalmente, foi visto que a carepa é um resíduo com potencial de reciclagem. Além do elevado teor de ferro contido, verificou-se que em torno de 15 minutos a 1.200°C e CO puro, cerca de 70% do oxigênio da carepa é removido, para todas as granulometrias testadas. A sua utilização em briquetes autorredutores pode ser ainda favorecida pelo contato íntimo entre os óxidos e o redutor.

Agradecimentos

Os autores do trabalho agradecem ao CNPq e ao grupo Renova pelo incentivo financeiro na execução deste trabalho. Um dos autores² manifesta também a sua gratificação pela oportunidade de estudo oferecida pelo Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux da École Centrale Paris.

REFERÊNCIAS

- 1 NOLDIN JÚNIOR J. H., BENTES M. A. G., D'ABREU J. C., ROSSI L. A., LEITE A. B. Recycling of CST by-products by TecnoRed Ironmaking, **2nd International Meeting on Ironmaking**, September, Vitória – ES – Brazil, p. 457- 467, 2004.
- 2 KOROS P. J. Dust, Scale, Slags, Sludges... Not wastes, but Sources of Profits, **Metallurgical and Materials Transactions**, v. 34B, p. 769 - 779, 2003.
- 3 CUNHA A. F. et al. Aspectos Técnicos da Utilização da Carepa Gerada em Processos Siderúrgicos e Tratada por Desagregação Ultra-Sônica, **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v. 3, p. 1-5, 2006.
- 4 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.
- 5 BASABE V. V., SZPUNAR J. A. Effect of O₂ in heating atmosphere on hydraulic descaling in hot rolling of low carbon steel, **ISIJ International**, v. 48, n. 4, p. 467 – 474, 2008.
- 6 LIMA JUNIOR S. O., BELLON J. C., SOUZA JUNIOR P. A., ARAUJO F. G., COTA A. B. Effect of the processing parameters on scale formation during hot steel strip rolling, **Materials Research**, v. 13, n. 1, p. 11 – 14, 2010.
- 7 GODINSKII N A. et al. Use of Iron-Carbon-Bearing Briquets in Electric Steelmaking, **Metallurgist**, v. 47, p. 16 -19, 2003.
- 8 TURKDOGAN E. T. **Physical chemistry of High Temperature Technology**, New York, Academic Press, 1980.
- 9 SZEKELY J., EVANS J., SOHN H. Y. **Gas-solid reactions**, New York, Academic Press, 1976.
- 10 FORTINI O. M., FRUEHAN R. J. Rate of reduction of ore-carbon composites: Pat I. Determination of intrinsic rate constants, **Metallurgical Transactions B**, v. 36B, p. 865 – 872, December, 2005.
- 11 TURKDOGAN E. T., VINTERS J. V. Catalytic effect of iron on decomposition of carbon monoxide: I. Carbon deposition in H₂-CO mixtures, **Metallurgical Transactions**, v. 5, p. 11 – 19, January, 1974.
- 12 MONDAL K., H. LORETHOVA H., E. HIPPO E., WILTOWSKI T., LALVANI S.B. Reduction of iron oxide in carbon monoxide atmosphere - reaction controlled kinetics, **Fuel Processing Technology**, v. 86, p.33– 47, (2004).
- 14 LUCIO A., CAVALLANTE F. R. **Físico-química metalúrgica**, São Paulo, ABM, 1981.



- 15 TURKDOGAN E. T., VINTERS J. V. Gaseous reduction of iron oxides: Part III. Reduction-oxidation of porous and dense iron oxides and iron, **Metallurgical Transactions**, v. 3, p. 1561 – 1574, June, 1972.
- 16 EL MOUJAHID S., RIST A. The nucleation of iron on dense wustite: a morphological study, **Metallurgical Transactions B**, v. 19b, p. 787– 801, 1988.