UMA ANÁLISE CINÉTICA DA REDUÇÃO CARBOTÉRMICA DE BRIQUETES AUTO-REDUTORES CONTENDO RESÍDUOS SÓLIDOS RICOS EM FERRO ORIUNDOS DAS LAMAS GERADAS NUMA USINA INTEGRADA ⁽¹⁾

Ramiro Conceição Nascimento ⁽²⁾ Cyro Takano ⁽³⁾ Marcelo Breda Mourão⁽³⁾

Resumo

Este trabalho contém dados cinéticos sobre a redução cabortérmica de briquetes auto-redutores contendo resíduos sólidos oriundos das lamas do conversor e da laminação (de uma usina integrada típica brasileira) quando processados em banho (gusa líquido) no intervalo de temperaturas entre 1350-1550°C. Em escala de laboratório, experiências de redução foram realizadas em aparato experimental especial. Pelo acompanhamento da vazão dos gases gerados durante o processo global, curvas da fração de reação versus o tempo foram obtidas. Para a energia de ativação aparente associada ao processo global de redução foi obtido o valor de 294kJ/mol.

Palavras-chave: Reciclagem; Redução carbotérmica.

- (1) 60° Congresso Anual da ABM, Junho/Julho 2005, Belo Horizonte, MG.
- (2) Dr em Engenharia, pesquisador junto ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP.
- (3) Professor Livre-Docente do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP.

1 INTRODUÇÃO

Em uma usina integrada típica brasileira, para cada tonelada de aço (produto acabado), podem ser gerados aproximadamente 200kg de resíduos sólidos (não considerando as escórias) contendo apreciável quantidade de ferro [\geq a 25% (em massa)]. Tais resíduos sólidos, com suas respectivas porcentagens em massa, podem ser assim classificados: pós (10%); finos (50%); lamas (20%); e carepas (20%).

Normalmente, o destino de tais resíduos é o seguinte: aproximadamente, 20% dos pós e finos são colocados no pátio dos resíduos (o "bota-fora") e 80%, destinados à sinterização.Todavia devido a granulometria de tais resíduos, a rota de reciclagem via sinterização tornou-se problemática, pois com a diminuição da permeabilidade da carga, conseqüentemente, há um efeito deletério sobre a produtividade do processo de sinterização.

Assim, a investigação de rotas tecnológicas alternativas à reciclagem de tais resíduos adquiriram importância. A tecnologia da redução de briquetes auto-redutores, contendo tais resíduos, é uma rota potencial.

Há pouca informação na literatura sobre a cinética de redução de briquetes auto-redutores contendo resíduos sólidos de interesse siderúrgico^{(1).}

Este estudo é uma análise cinética da redução de briquetes auto-redutores (contendo resíduos sólidos de interesse) sob um banho de gusa líquido.

2 MATERIAIS

A Tabela 1 mostra a análise química dos resíduos em questão. Por outro lado, a Tabela 2 mostra a composição dos briquetes auto-redutores deste estudo.

	С	MnO	SiO2	MgO	AI ₂ O3	Fe(t)	Fe ^O / Fe(t)	к ₂ 0	Na ₂ O	CaO	S	FeO
LOGFF	1,11	1,76	1,80	1,90	0,14	59,24	31,9	0,14	0,13	8,70	0,08	59,23
LOGFG	0,62	0,26	1,79	0,93	0,14	86,42	85,4	0,068	0,037	4,33	0,009	27,91
ETRAL	7,99	0,47	2,39	0,46	1,69	64,2	-	-	-	0,87	0,14	79,14

 Tabela 1. análise química dos resíduos sólidos (% em massa).

a) lama do sistema OG (sistema de captação de finos do conversor) fração fina **(LOGFF**); b) lama do sistema OG fração grossa (**LOGFG**); c) lama das laminações [**ETRAL**] (estação de tratamento das águas das laminações);

 Tabela 2.
 Mistura (% em massa) destinada à briquetagem

mistura ↓	LOGFF	LOGFG	Moinha.	ETRAL
B1	64,80	8,00	24,90	2,35

Os finos de coque utilizados como redutor apresentaram a seguinte análise imediata: $C_{fix} = 85\%$; cinzas = 13%; voláteis = 2%. 90% dos finos possuíam granulometria inferior a 150µm.

Os briquetes auto-redutores possuíam as seguintes dimensões: diâmetro 10mm e altura entre 10-12mm.

3 MÉTODOS

3.1 O Aparato Experimental

As experiências de redução em gusa líquido, sob um fluxo de gás inerte e na faixa de temperaturas entre 1350-1550^oC, foram realizadas em um aparato experimental existente na EPUSP. A Figura 1 mostra, esquematicamente, o referido.



Figura 1. Aparato experimental.

O aparato experimental é constituído das seguintes partes: a) entrada de argônio é feita através da tampa inferior e é monitorada por um rotâmetro mecânico; b) o termopar utilizado nas experiências de fusão redução é do tipo B(Pt/Pt-Rd30%); c) há uma torre de refrigeração (Danfrio AS) destinada à agua que circula nas diferentes partes do aparato; d) há um controlador de potência (Inductotherm) que pode gerar uma potência nominal de 30kW e uma frequência de 10kHz; e) há um transformador para converter a voltagem da linha de 440 em 480 volts para alimentar o controlador de potência

Um microcomputador foi acoplado ao aparato. Desta maneira, foi possível se obter os valores da temperatura do banho e da vazão dos gases gerados internamente ao sistema, durante o processo de redução em andamento.

Há também um sistema de lavagem e despoeiramento dos gases gerados durante a experiência.

O sistema de medição de vazão de gás é formado por dois rotâmetros mecânicos e um medidor de vazão digital: um dos rotâmentros mecânicos está situado na entrada de gás e, na saída do reator, um rotâmetro mecânico e um medidor de vazão digital foram colocados em série.

O controle da temperatura durante a experiência de redução foi feito por um termopar posicionado entre o suceptor e o cadinho de trabalho.

3.2 A Experiência

Uma determinada massa de gusa típico siderúrgico (aproximadamente 250g) foi fundida antes da adição de um específico aglomerado auto-redutor. Atingida a temperatura do banho planejada, por meio da abertura de uma válvula, que separava o compartimento que continha o briquete e o interior do reator, o aglomerado, por ação da gravidade, caia sobre o banho. Após o contato do aglomerado com o banho começava a liberação dos gases devido ao processo global de redução.

A Figura 2 mostra um exemplo típico, a1550°C, de uma curva experimental da vazão dos gases gerados durante o processo de redução (já descontada a vazão de argônio).



Figura 2. Um exemplo típico de uma curva da Vazão corrigida (l/min) versus o tempo para a redução de um briquete a 1550 °C.

O procedimento de cálculo da fração de reação de uma dada experiência foi o seguinte: i) cálculo da área abaixo da curva registrada pela vazão dos gases gerados durante a experiência de fusão-redução (já descontada a vazão de argônio); ii) a fração de reação foi obtida conforme a equação (1)

$$F = \frac{\int_{0}^{tp} Vg}{\int_{0}^{t} Vg}$$
(1)

Onde: F = fração de reação; Vg = vazão do gás(l/min); tp = tempo parcial de reação e tr = o tempo total de reação.

O cálculo da área formada durante a evolução gasosa, na redução de um específico aglomerado, já descontada a vazão de gás inerte, para diferentes frações de reação, foi efetuado utilizando-se de uma planilha eletrônica. Obtida uma especifica planilha, foi possível construir a curva F versus tempo. De posse dos valores das frações de reação (F) em cada condição específica, linearizou-se as curvas F *versus* t por meio da equação ln(1-F) = -kt, ou seja, admitiu-se que a cinética redução de um aglomerado auto-redutor podia ser descrita por uma equação cinética de primeira ordem.

De posse das constantes aparentes de velocidade , k, em cada condição (aglomerado e temperatura), foram levantados gráficos do tipo Lnk versus 1/T .

Dessa maneira, se obteve a energia de ativação aparente, para cada condição, por meio da expressão de Arrhenius: k = k_0 . e -E/RT, em que k_0 é uma constante, R, a constante universal dos gases, T, a temperatura absoluta e E é a energia de ativação aparente (kJ/mol).

4 RESULTADOS

A Figura 3 mostra as curvas fração de reação (F) *versus* o tempo para os briquetes nas temperaturas de 1350, 1450 e 1550°C.



Figura 3. Fração de reação (F) versus tempo(s).

A Figura 4 mostra as curvas ln(1-F) versus o tempo nas temperaturas de 1350 $^{\circ}C(1623K),\,1450\ ^{\circ}C$ (1723K) e 1550 $^{\circ}C(1823K)$





Figura 4. ln(1-F) versus tempo: A(1623K); B (1723K); e C(1823K).

A Figura 5 mostra a curva de Arrhenius para os dados cinéticos desde estudo.



Figura 5. Curva de Arrhenius .

Portanto, a energia de ativação aparente é igual a, aproximadamente, 294kJ/mol para a o processo global de redução.

5 DISCUSSÃO

A Tabela 3 mostra os valores da energia de ativação e o correspondente mecanismo controlador da redução carbotérmica de óxidos de ferro encontrados na literatura. O valor obtido de 294 kJ/mol é próximo daqueles relatados por Fruehan ⁽²⁾, Rao ⁽³⁾, Mourão ⁽⁶⁾, Mourão, Capocchi⁽⁷⁾, e Nascimento¹ que analisaram a redução carbotérmica de óxidos de ferro, no estado sólido.

Portanto, levando-se em consideração o valor da energia de ativação aparente obtido, pareceu ser extremamente razoável admitir a hipótese de que o processo de redução dos briquetes aconteceu antes da incorporação dos mesmos ao banho. Ou seja, levando em consideração a análise química dos resíduos apresentados na Tabela 1, muito provavelmente, praticamente, o processo global de redução ocorreu via as seguintes reações acopladas:

 $\begin{array}{rcl} \mbox{FeO+ CO} \rightarrow & \mbox{Fe +CO}_2 \\ \mbox{C} & \mbox{+ CO}_2 \rightarrow & \mbox{2CO} \end{array}$

Tal hipótese admite que o processo global de redução, nas condições experimentais, aconteceu via intermediários gasosos, isto é, via duas reações acopladas gás-sólido. A redução direta sólido-sólido (óxido de ferro-redutor), ainda que tenha ocorrido, foi considerada com cinética desprezível.

Autor	Ea (kJ;mol)	Temperatura (K)	característica	Mecanismo
				controlador
Fruehan ²	334	1173-1473	redução de FeO	Reação de
				Boudoard
Rao ³	300	1230-1360	redução de	Reação de
			Fe ₂ O ₃	Boudoard
Seaton⁴	125	Acima de 1273	Pelota	Reação de
			auto-redutora	Boudoard
Abrahan e Ghosh⁵	140	1153-1315	redução de	Reação de
			FeO	Boudoard
Mourão ⁶	183-398	1123-1423	Pelota auto-	Reação de
			redutora	Boudoard
Mourão e	226	1123-1423	Pelota auto-	Reação de
Capocch i ⁷			redutora	Boudoard
Nascimento ⁸⁻¹¹	146	1123-1423	Pelota auto-	Reação de
			redutora	Boudoard e
				transporte de calor
Nascimento ¹	177± 30	1223-1573	Briquete auto-	Reação de
			redutor	Boudoard

Tabela 3. Energia de ativação e mecanismo controlador para a redução carbotérmica de óxidos de ferro.

5.1 Uma Reflexão Interessante

Vamos supor que se objetivasse reciclar briquetes auto-redutores (semelhantes aos deste estudo) no conversor. Ou seja, que o conversor, além da sua função clássica, fosse também um reator reciclador. Após minuciosa análise em que fosse definida a composição do briquete, a massa a ser carregada, enfim, as condições operacionais próximas das ideais. Certamente, chegar-se-ia à uma questão operacional crucial: dever-se-á carregar os referidos briquetes antes ou após o carregamento do gusa?

A Figura 6 mostra um exemplo típico de uma curva experimental da vazão dos gases gerados durante o processo global de redução a 1350°C (já descontada a vazão de argônio). Nota-se: há uma intensa liberação gasosa nos instantes iniciais. E pelos dados cinéticos, tal liberação ocorreu, praticamente, no estado sólido, ou seja, antes dos briquetes serem incorporados ao banho. Portanto, por questões de segurança operacional, os briquetes, numa experiência hipotética, deveriam ser adicionados após o carregamento do gusa no conversor.



Figura 6. Vazão corrigida versus o tempo numa experiência a 1350°C.

6 CONCLUSÃO

1) Nas condições experimentais deste estudo, o valor obtido (de 294kJ/mol) para a energia de ativação aparente associada ao processo global de redução (num banho de gusa típico de uma usina integrada) de briquetes auto-redutores, contendo resíduos sólidos siderúrgicos de interesse, pareceu ser um forte indicador de que o processo global ocorreu, praticamente, no estado sólido, ou seja, antes dos briquetes serem incorporados ao banho.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de SP (FAPESP) pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 NASCIMENTO, R.C.; TAKANO,C.; MOURÃO, B.M. The carbonthermic reduction os self-reducing briquettes containing wastes from blast furnace and BOF Sludges. In: 5° JAPAN-BRAZIL SYMPOSIUM ON DUST PROCESSING--ENERGY-EEVIRONMENT IN METALLURGICAL INDUSTRIES, Vitória-Espírito Santo- Brazil :ABM, 2004, Vol 1, p. 507- 516.
- 2 FRUEHAN,R.J; The rate o reduction of iron oxides by carbon., Metallurgical Transactions ,8B 1977, p. 279.
- 3 RAO, Y.K.;Mechanism and intrinsic rates of reduction of metallic oxides. Metallurgical Transactions ,10B ,1979, p. 243.
- 4 SEATON,C; Structural changes occurring during reduction of hematite ande magnetite pellets containing coal char,ISIJ,23,1983, p.490.
- 5 ABRAHAN, M.C., GHOSH,A.;Knetics of reduction of iron oxide by carbon. Ironmaking and Steelmaking, 1,1979, p.14.
- 6 MOURÃO, M.B. Análise do processo de redução de minério de ferro por carbono na forma de pelotas auto-redutoras. Tese de Doutorado EPUSP, 1988.
- 7 MOURÃO, M.B; CAPOCCHI, J.D.T.; Rate of reduction of iron oxide in carbonbearing pellets. Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 105, Sep-Dec, 1996, p.190.
- 8 NACIMENTO, R.C.; Uma análise microestrutural sobre pelotas auto-redutoras. Tese de Doutorado EPUSP, 1994.
- 9 NASCIMENTO, R.C.; MOURÃO, M.B.; CAPOCCHI, J.D.T.; Kinetics and catastrophic swelling during reduction of ore in carbon bearing pellets. Ironmaking and Steelmaking, 1999, Vol 26 No. 3 182-186.

- 10 NASCIMENTO, R.C.; MOURÃO, M.B.; CAPOCCHI, J.D.T.; Reduction-swelling behaviour of pellets bearing iron ore and charcoal. Canadian Metallurgical Quarterly, vol 37,5,Dec-1998,.441-448.
- 11 NASCIMENTO, R.C.; MOURÃO, M.B.; CAPOCCHI,J.D.T.; Microstructures of Self-reducing Pellets Bearing Iron Ore and Carbon. ISIJ International, vol 37, n.11,1997,.1050-1057

A KINETIC ANALYSIS ON REDUCTION PROCESS OF SELF-REDUCING BRIQUETTES CONTAINING FINES FROM BOF SLUDGE

Ramiro Conceição Nascimento Cyro Takano Marcelo Breda Mourão

Abstract

Self-reducing briquettes containing fines from BOF sludge and coke fines were added to an iron-carbon bath, at 1350-1550°C under argon, aiming to evaluate the potential recycling process of them. Kinetic results showed that the average apparent activation energy for the global reduction process was 294 kJ/mol. The obtained results also indicate that the briquettes were completely reduced before the fusion step.

Key-words: Recycling; DRI; Steelmaking.