

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**OTIMIZAÇÃO DA RECICLAGEM DE RESÍDUOS SIDERÚRGICOS POR
REDUÇÃO CARBOTÉRMICA**

Walter Luiz da Costa Reis

**São Carlos
2008**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**OTIMIZAÇÃO DA RECICLAGEM DE RESÍDUOS SIDERÚRGICOS POR
REDUÇÃO CARBOTÉRMICA**

Walter Luiz da Costa Reis

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Élson Longo

**São Carlos
2008**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

R375or

Reis, Walter Luiz da Costa.

Otimização da reciclagem de resíduos siderúrgicos por redução carbotérmica / Walter Luiz da Costa Reis. -- São Carlos : UFSCar, 2008.

147 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2008.

1. Siderurgia. 2. Resíduos industriais – reciclagem. 3. Pelotas auto-redutoras. 4. Alto forno. I. Título.

CDD: 669.1 (20^a)

DEDICATÓRIA

Dedico esta tese à minha esposa Lina, às minhas filhas Laura e Lívia que me apoiaram e incentivaram todo o tempo e aos meus pais Walter e Dilene.

VITAE DO CANDIDATO

Pós-graduado (MBA) em Gestão Empresarial pela Fundação Dom Cabral (2001), Mestre em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (1993), Engenheiro Metalúrgico pela Universidade Federal Fluminense (1985).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
WALTER LUIZ DA COSTA REIS

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS,
EM 04 DE ABRIL DE 2008.

BANCA EXAMINADORA:



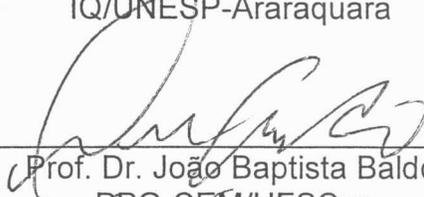
Prof. Dr. Elson Longo da Silva
Orientador
PPG-CEM/UFSCar



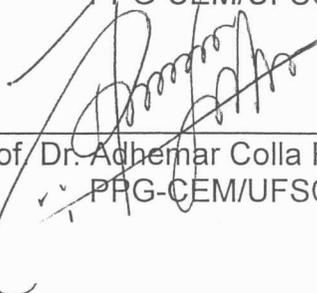
Prof. Dr. Fernando Tadeu Pereira Medeiros
EEMVR/UFF



Prof. Dr. Mario Cilense
IQ/UNESP-Araraquara



Prof. Dr. João Baptista Baldo
PPG-CEM/UFSCar



Prof. Dr. Adhemar Colla Rúvolo Filho
PPG-CEM/UFSCar

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a DEUS pelas oportunidades e conquistas que me têm sido concedidas nesta vida.

À Companhia Siderúrgica Nacional – CSN, na pessoa do Diretor Executivo de Produção, Enéas Garcia Diniz, pela confiança e pela oportunidade de transformar uma idéia num empreendimento industrial.

Ao Professor Doutor Élson Longo pela amizade, confiança, orientação e apoio na realização de mais este trabalho.

À minha esposa Lina e às minhas filhas Laura e Lívia pela ajuda, apoio, incentivo e compreensão em todos os momentos desta trajetória.

Aos meus pais Walter e Dilene pela vida, pela educação e oportunidades.

Ao André Tarcizo, Coordenador de Projetos Especiais da CSN, pela amizade, companheirismo, incentivo, discussões e presteza em todos os momentos.

Ao Professor Doutor Fernando Tadeu, pela amizade, críticas e sugestões.

À equipe do Projeto de Reciclagem de Resíduos da CSN, João Henrique, Miguel Bentes, José Ricardo, Fábio André e Dalton pelas discussões e empenho desde a concepção até a operação da Planta Piloto de Pelotização.

À equipe do LIEC/DQ - UFSCar, em particular ao Zizinho e à Madalena, pela ajuda e orientação nos ensaios de caracterização.

Ao Professor Doutor Geraldo Magela, do ICEB/DQ - UFOP e ao Norberto Toribio da Mineração Casa de Pedra da CSN pelas análises do espectro de Mössbauer.

Ao Doutor Sidiney Nascimento pela revisão crítica desta tese.

Ao amigo Thiago Claret Santiago pelas análises granulométricas no laboratório da Mineração Casa de Pedra da CSN.

À equipe da Coordenação de Laboratórios da CSN, Swami, Romero, Reinaldo, Wellington e Leo, pelo apoio à realização dos ensaios em mufla e análises químicas.

À Lívia Juliana, pela ajuda constante e pelo trabalho de formatação desta tese.

À Lucimar, Edival, Rogério e Chrysler da GGPS e ao Alfredo, Cleber e Otávio da GGLQ, pela ajuda na digitação e na elaboração dos desenhos.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

O crescimento da produção mundial de aço bruto em taxas superiores a 7% ao ano nos últimos cinco anos, fortemente impulsionado pela China, que saltou de 222,4 milhões em 2003 para 489,0 milhões de toneladas em 2007¹, gerou um forte aumento na demanda de minério de ferro. Com isso, o preço do minério fino de Carajás para a Ásia saiu de 28,14 em 2003 para 73,20 US\$ cents por unidade de ferro em 2007. Um aumento de 160%. Estes fatos, associados à exaustão das jazidas e as crescentes pressões ambientais sobre as Siderúrgicas de todo o mundo, têm levado a uma série de estudos para o aproveitamento dos resíduos portadores de ferro gerados nestas Usinas. Até então, não se consolidou nenhuma tecnologia viável técnica e economicamente para esta reciclagem. O presente trabalho trata da utilização da lama de alto-forno, da carepa de laminação e do óxido de ferro gerado nas linhas de decapagem da Companhia Siderúrgica Nacional – CSN na forma de pelotas auto-redutoras. Após as caracterizações químicas e físicas destas matérias-primas, partiu-se para as produções em escala laboratorial e industrial. Definida laboratorialmente a formulação mais adequada, partiu-se para a produção experimental. Esta foi realizada na planta piloto de pelotização de resíduos, desenvolvida pela CSN. Foram realizados ensaios de auto-redução e de fusão-redução. No primeiro, o resultado foi a formação de uma gota metálica dentro de uma esfera oca e no segundo, um rendimento metálico de 99,1%. Em seqüência, foram avaliadas as alternativas para reciclagem interna destas pelotas. A utilização do calor contido nos carros-torpedo vazios para a auto-redução se mostrou como a rota mais econômica. Esta tecnologia de reciclagem já se encontra implantada industrialmente na CSN. Portanto, no presente trabalho de doutoramento, desenvolveu-se uma rota inédita de reciclagem industrial dos resíduos siderúrgicos portadores de ferro, viável técnica e economicamente.

Palavras Chave: Siderurgia, Reciclagem, Reciclagem de Resíduos Siderúrgicos, Pelotas Auto-Redutoras, Lama de Alto-Forno.

OTIMIZATION OF RECYCLING OF IRON AND STEEL RESIDUES BY CARBOTERMIC REDUCTION

ABSTRACT

The evolution of the world-wide production of steel in rates superior to 7% per year in the last five years, strongly driven by China, which got off 222,4 millions in 2003 for 489,0 million tons in 2007¹, leads to a strong increase in the demand of iron ore. Therefore, fine ore price of Carajás for Asia went out from 28,14 in 2003 for 73,20 US\$ cents for unity of iron in 2007. An increase of 160%. These facts, when related to the layer exhaustion and the growing environmental pressures on Iron and Steel Plants of the whole world, have been taking to a series of studies to the use of the residues bearers from iron produced in these factories. Up to that time, there has not been consolidated any technology which is technically and economically viable for the recycling of these residues so far. The present work is about the usage of the blast furnace mud, the mill scale and the iron oxide produced in the pickling lines of Companhia Siderúrgica Nacional (CSN) in self reduction pellets shape. It starts the productions in scale laboratorial and industrial after the chemical and physical characterizations from these raw materials. As soon as the most appropriated formulation was defined, the production in experimental scale began. These tests were carried out in the residues palletizing pilot plant, developed by CSN. There were also tests of self reduction and of melt-reduction. In the first one, the formation of a metal drop inside a hallow sphere was obtained, and in the second one a metal profit of 99,1%. In sequence, the alternatives were valued for internal recycling of these pellets. The use of the heat contained in the empty hot-metal torpedo-cars for self-reduction showed the most economical route. This technology of recycling was introduced industrially in CSN. Thus, in the present work of doctorate, it was developed an unpublished route for industrial recycling for iron and steel residues, which was technically and economically feasible.

Key words: siderurgy, recycling, recycling for iron and steel residues self-reduction pellets, blast furnace mud.

PUBLICAÇÕES

- REIS, W.L.C.; et. al. Reciclagem industrial de resíduos siderúrgicos através do processamento de pelotas auto-redutoras. In: XXXVII SEMINÁRIO DE REDUÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO E MATÉRIAS-PRIMAS. Salvador – BA. Setembro, 2007.
- REIS, W.L.C.; et. al. Beneficiamento da lama de alto-forno para obtenção de concentrados de carbono e ferro. In: XXXVII SEMINÁRIO DE REDUÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO E MATÉRIAS-PRIMAS. Salvador – BA. Setembro, 2007.
- REIS, W.L.C.; et. al. Reciclagem de resíduos siderúrgicos contaminados com óleos diversos no processamento de pelotas na CSN. In: 62º CONGRESSO INTERNACIONAL ANUAL DA ABM. Vitória – ES. Julho, 2007.
- REIS, W.L.C.; et. al. Reciclagem da lama fina de aciaria em pelotas metalizadas. In: XXXVIII SEMINÁRIO INTERNACIONAL DE ACIARIA DA ABM. Belo Horizonte – MG. Maio, 2007.
- REIS, W.L.C.; et. al. Reciclagem do ferro metálico contido em lama fina de aciaria. In: XXXVIII SEMINÁRIO INTERNACIONAL DE ACIARIA DA ABM. Maio, 2007. Belo Horizonte – MG.
- REIS, W.L.C.; et al. Estudo das diferenças de temperatura na variação da resistência mecânica de pelotas de resíduos queimadas em forno rotativo aberto. In: XXXVI SEMINÁRIO DE REDUÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO E MATÉRIAS PRIMAS DA ABM. Setembro, 2006. Ouro Preto – MG.
- REIS, W.L.C.; et al. Produção piloto de pelotas a partir da lama fina de aciaria e óxido de ferro sintético gerado na decapagem ácida da CSN. In: XXXVII SEMINÁRIO INTERNACIONAL DE ACIARIA DA ABM. Porto Alegre – RS. Maio, 2006.

PREMIAÇÕES

- REIS, W.L.C.; et al. Reciclagem do Ferro contido em Resíduos Siderúrgicos através da Produção de Pelotas Auto-Redutoras. In: PRIMEIRO LUGAR DO PRÊMIO “CONFEDERAÇÃO NACIONAL DAS INDÚSTRIAS”. DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL. Rio de Janeiro – RJ.
- REIS, W.L.C.; et al. Reciclagem de Resíduos Siderúrgicos Através da Utilização de Pelotas Auto-Redutoras em Carro Torpedo. In: PRIMEIRO LUGAR NO “SEMINÁRIO TECNOLÓGICO DA CSN”. Volta Redonda – RJ. 2006.

PATENTE

- REIS, W.L.C.; et al. Processo Integrado de Produção de Ferro Metálico a Partir da Reciclagem de Resíduos Siderúrgicos para uso na Metalurgia do Aço. In: PI 0604290 – Instituto Nacional de Propriedade Industrial.

SUMÁRIO

	Pag.
BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES	ix
PREMIAÇÕES	xi
PATENTE	xiii
SUMÁRIO	xv
ÍNDICE DE TABELAS	xvii
ÍNDICE DE FIGURAS	xix
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1 Resíduos Siderúrgicos	4
2.1.1 Elementos Químicos Limitantes da Reciclagem de Resíduos Siderúrgicos	6
2.2 Estudo do Processo de Redução do Óxido de Ferro pelo Carbono	8
2.2.1 O Sistema Ferro–Oxigênio	8
2.2.2 O Sistema Carbono-Oxigênio	10
2.2.3 Reações de Redução dos Óxidos de Ferro	12
2.2.4 Redução Carbotérmica – Auto-Redução no Estado Sólido	13
2.2.5 Fatores que Influenciam a Redução Carbotérmica do Óxido de Ferro	18
2.2.6 Mecanismos de Auto-Redução das Pelotas	21
2.2.7 Fatores que Influenciam a Fusão do Ferro	22
2.2.8 Efeito da Escória no Processo de Redução Carbotérmica	23
2.2.9 Redução dos Óxido de Ferro em Fase Líquida: Fusão-Redução	24

	Pag.
2.3 Aglomeração a Frio para Produção de Pelotas Auto-Redutoras ..	26
2.3.1 Pelotização	26
2.4 Produção de Pelotas Auto-Redutoras – Experimentos em Escala Laboratorial	36
3 MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1 Materiais	43
3.1.1 Caracterização dos Materiais	44
3.1.1.1. Lama de Alto-Forno (LAF)	44
3.1.2 Resíduo da Unidade de Recuperação de Ácido da Decapagem (Ura)	64
3.1.3 Carepa de Laminação	66
3.1.4 Aglomerante	74
3.1.5 Redutor – Concentrado De Carbono	75
3.2 Métodos	78
3.2.1 Formulação das Misturas	78
3.2.1.1 Misturas para os Ensaios em Escala de Laboratório	79
3.2.2 Produção das Pelotas para os Ensaios	80
3.2.3 Ensaios de Auto-Redução no Estado Sólido	82
3.2.3.1 Resultados dos Ensaios em Escala de Laboratório	83
3.2.4 Ensaio de Auto-Redução em Banho Líquido: Fusão-Redução..	87
3.3. Ensaios na Planta Piloto de Pelotização de Resíduos da CSN ...	91
3.3.1. Descrição da Planta Piloto de Pelotização	91
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	93
4.1 Avaliação da Operação da Planta Piloto	108
4.2 Testes Industriais	119
5 CONCLUSÕES	129
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	131
ANEXO A	139
ANEXO B	143
ANEXO C	147

ÍNDICE DE TABELAS

	Pag.
Tabela 1.1 – Evolução da Produção Mundial e os 10 maiores produtores de Aço Bruto no século XXI	1
Tabela 2.1 – Análise química dos principais resíduos portadores de ferro gerados nos altos-fornos e aciaria	5
Tabela 2.2 – Principais resíduos siderúrgicos portadores de ferro gerados numa siderúrgica integrada, destinação usual e teor de ferro contido	6
Tabela 2.3 – Reações dos álcalis e do zinco na presença de carbono e suas respectivas temperaturas de fusão e ebulição	7
Tabela 2.4 – Fases cristalinas, fórmula química estrutura cristalina e volume das células unitárias dos principais óxidos e ferro	10
Tabela 2.5 – Valores de energia de ativação e o mecanismo controlador para o processo de fusão-redução do óxido de ferro.....	25
Tabela 2.6 – Mistura de Resíduos (% em peso) preparada na Usina de Erdemir	36
Tabela 2.7 – Testes de redução realizados por Çamci	37
Tabela 2.8 – Composição das misturas de resíduos ensaiadas por Takano et al	39
Tabela 2.9 – Ciclos térmicos utilizados nos ensaios realizados por Takano	39
Tabela 3.1 – Análise química (% peso) da LAF	44
Tabela 3.2 – Classificação granulométrica da LAF	45
Tabela 3.3 – Variação dos teores de Zinco e Ferro em função da granulometria da LAF	47
Tabela 3.4 – Especificações dos produtos obtidos na planta de beneficiamento da LAF	60
Tabela 3.5 – Análise Química dos concentrados de ferro obtido a partir da LAF	60

	Pag.
Tabela 3.6 – Distribuição granulométrica do concentrado de ferro	61
Tabela 3.7 – Análises química e granulométrica da URA	64
Tabela 3.8 – Análise química da carepa de laminação	67
Tabela 3.9 – Análise granulométrica da carepa de laminação	68
Tabela 3.10 – Semelhanças dos espectros de raios X da Magnetita e Maghemita	72
Tabela 3.11 – Análises química e granulométrica da cal	74
Tabela 3.12 – Análise Química do concentrado de carbono obtido a partir da LAF	75
Tabela 3.13 – Análise granulométrica do concentrado de carbono	76
Tabela 3.14 – Teor de ferro total e participação típica dos constituintes da carga ferrífera dos alto-fornos	78
Tabela 3.15 – Formulações das pelotas produzidas em escala de laboratório	79
Tabela 3.16 – Planejamento dos experimentos em escala laboratorial	82
Tabela 3.17 – Materiais para o ensaio de fusão-redução	88
Tabela 4.1 – Resultado da determinação do teor de C da gota com o Leco	104
Tabela A.1 – Calores de Formação	139
Tabela A.2 – Energia livre padrão de algumas reações de interesse: $\Delta G^\circ = A + BT$	140
Tabela A.3 – Entalpia das reações químicas	141
Tabela C.1 – Concreto Refratário Aluminoso de Baixo Teor de Cimento	147

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
Figura 2.1 – Geração típica dos resíduos portadores de ferro numa siderúrgica integrada	4
Figura 2.2 – Diagrama ferro – oxigênio	9
Figura 2.3 – Sistema C-O – Diagrama de Boudouard	11
Figura 2.4 – Classificação das reações de redução	12
Figura 2.5 – Teor de CO em misturas CO-CO ₂ em equilíbrio com o sistema Fe-C-O, em função da temperatura	14
Figura 2.6 – Comportamento dos aglomerados de ferro com carvão na redução	22
Figura 2.7 – Curva limite da fusão das pelotas auto-redutoras e sua separação da escória no diagrama Fe-C ³	23
Figura 2.8 – Efeito da área superficial das partículas sobre a resistência das pelotas verdes	27
Figura 2.9 – Relação de volumes no sistema minério de ferro – água – ar	28
Figura 2.10 – Influência da superfície específica sobre a resistência à verde das pelotas de minério de ferro	29
Figura 2.11 – Influência das forças de capilaridade nos mecanismos de aglomeração	30
Figura 2.12 – Etapas da formação da pelota crua	31
Figura 2.13 – Mecanismos de aumento e redução do tamanho das pelotas	32
Figura 3.1 – Difração de raios X da LAF	46
Figura 3.2 – Vista do sistema de lavagem de gases de um Alto – Forno	48
Figura 3.3 – Modelo esquemático dos processos de coagulação e floculação	50
Figura 3.4 – Captação da Lama de Alto-Forno sedimentada no fundo da bacia	50

	Pag.
Figura 3.5 – Recuperação e transferência da LAF da área de desaguamento para a planta de beneficiamento	51
Figura 3.6 – Representação esquemática do fluxo de beneficiamento da LAF	52
Figura 3.7 – Vista longitudinal da planta de beneficiamento da LAF: (a) sistema de abastecimento e (b) sistema de beneficiamento	53
Figura 3.8 – Dissociação da LAF pelas ondas de ultra-som	54
Figura 3.9 – Equipamentos de condicionamento e distribuição da polpa para as espirais	55
Figura 3.10 – Processo de concentração gravimétrica com espirais..	55
Figura 3.11 – Concentração gravimétrica dos constituintes da LAF ..	56
Figura 3.12 – Forno rotativo para secagem do concentrado de ferro (A) e saída dos três silos de produtos (B)	57
Figura 3.13 – Conjunto de espirais e calha coletora dos produtos da concentração gravimétrica	58
Figura 3.14 – Vista da do conjunto de hidrociclones, separador magnético e dos filtros-prensa	59
Figura 3.15 – Curvas de DTA e TG do concentrado de ferro – atmosfera: Ar 70%/ N ₂ 30%; velocidade de varredura: 0,8389 °C/min (10 K/min)	62
Figura 3.16 – Difratoograma de raios X do concentrado de ferro	63
Figura 3.17 – Curvas de DTA e TG da URA – atmosfera: Ar 70%/ N ₂ 30%; velocidade de varredura: 0,8389 °C/min (10 K/min)	65
Figura 3.18 – Espectro de raios-X da URA	66
Figura 3.19 – Formação da carepa primária na superfície das placas submetidas ao reaquecimento	67
Figura 3.20 – Curvas de DTA e TG da Carepa – atmosfera: Ar 70%/ N ₂ 30%; velocidade de varredura: 0,8389 °C/min (10 K/min)	69
Figura 3.21 – Difratoograma de raios-X da carepa de laminação	70
Figura 3.22 – Espectroscopia de Mössbauer da carepa	73

	Pag.
Figura 3.23 – Difratoograma de raios X do aglomerante utilizado nas misturas à pelotizar	74
Figura 3.24 – Curvas de DTA e TG do concentrado de carbono – atmosfera: Ar 70%/ N ₂ 30%; velocidade de varredura: 0,8389 °C/min (10 K/min)	76
Figura 3.25 – Difratoograma de raios X do concentrado de carbono ...	77
Figura 3.26 – Pelotas verdes produzidas em escala laboratorial	81
Figura 3.27 – Forno mufla utilizado nos ensaios de aquecimento em escala laboratorial	81
Figura 3.28 – Fotografia do equipamento utilizado no ensaio de compressão das pelotas	82
Figura 3.29 – Resultados de resistência à compressão e metalização das pelotas produzidas em laboratório a 800°C	84
Figura 3.30 – Resultados de resistência à compressão e metalização das pelotas produzidas em laboratório a 950°C	85
Figura 3.31 – Resultados de resistência à compressão e metalização das pelotas produzidas em laboratório a 1100°C	86
Figura 3.32 – Fluxo do ensaio de fusão-redução no forno Tammann.....	89
Figura 3.33 – Fluxo de produção da planta piloto de pelotização de resíduos	92
Figura 4.1 – Produção das pelotas e o processo de auto-redução na planta piloto	93,94, 95
Figura 4.2 – Micrografias, posição delas e a variação dos teores de ferro, carbono e oxigênio ao longo do raio da pelota seca	96
Figura 4.3 – Difratoograma de raios X da pelota auto-redutora seca ...	97
Figura 4.4 – Microanálises – EDS, das pelotas seca (a) e queimada (b) no forno rotativo industrial	98
Figura 4.5 – Micrografias, posição delas e a variação dos teores de ferro, carbono e oxigênio ao longo da casca da pelota auto-redutora calcinada a 1300°C	100

	Pag.
Figura 4.6 – Micronálise, com a identificação dos elementos oxigênio, carbono, ferro, cálcio, silício e manganês na superfície interna, da casca da pelota – posição 4	101
Figura 4.7 – Micronálise, com a identificação dos elementos oxigênio, carbono, ferro, cálcio, silício e manganês na superfície externa da casca da pelota – posição 1	102
Figura 4.8 – Microanálises, EDS, da superfície da gota metálica gerada no interior da pelota auto-redutora processada no forno rotativo a 1300°C	103
Figura 4.9 – Difratoograma de raios X da gota metálica obtida no interior da pelota	104
Figura 4.10 – Difração de raios X da escória formada na parte interna da casca gerada no processo de auto-redução no forno rotativo	105
Figura 4.11 – Diagrama ternário FeO- CaO – SiO ₂ , com as indicações das principais fases presentes na escória produzida no processo de auto-redução da PARTC a 1300°C	106
Figura 4.12 – Diagrama ternário CaO – Al ₂ O ₃ – SiO ₂ , com a indicação da fases gehlenita presente na escória produzida no processo de auto-redução da PARTC a 1300°C	107
Figura 4.13 – Cascão formado na saída do forno rotativo	109
Figura 4.14 – Difratoograma de raios X com as fases cristalinas presentes na interface refratário-cascão aderido no interior do forno rotativo	110
Figura 4.15 – Diagrama ternário FeO _n – SiO ₂ – Al ₂ O ₃	111
Figura 4.16 – Mecanismo de formação do cascão no interior do forno rotativo de queima das pelotas	112
Figura 4.17 – Evolução das temperaturas no forno horizontal de secagem	113
Figura 4.18 – Evolução das temperaturas no forno horizontal de secagem	114

	Pag.
Figura 4.19 – Distribuição da resistência à compressão das pelotas secas no forno horizontal – resistência (kg/pelota) x frequência	115
Figura 4.20 – Curvas de DTA e TG da pelota PARTC2 seca – atmosfera: Ar 70%/ N ₂ 30%; velocidade de varredura: 0,8389 °C/min (10 K/min)	116
Figura 4.21 – Variação do teor de ferro na porção central das pelotas ensaiadas no forno mufla	117
Figura 4.22 – Microanálises de ferro, carbono, silício e cálcio na pelota ensaiada no forno mufla a 1300°C por 60 minutos	118
Figura 4.23 – Carregamento de sucata e gusa no conversor da Aciaria onde foram realizados os testes com a utilização das pelotas auto-redutoras secas	119
Figura 4.24 – Testes de manuseio com eletro-ímã da embalagem metálica com as pelotas auto-redutoras	121
Figura 4.25 – Testes iniciais da adição das pelotas auto-redutoras secas no carro-torpedo. A – adição, B – pelotas no interior do CT, C – produção do metal	122
Figura 4.26 – Mecanismo proposto para a auto-redução das pelotas no carro-torpedo	123
Figura 4.27 – Micrografia da pelota com a casca metalizada, contornada por escória e metal fundidos	123
Figura 4.28 – Etapas de auto-redução e fusão-redução das pelotas no carro-torpedo, conforme mecanismo proposto	124
Figura 4.29 – Adição das pelotas auto-redutoras na estação dos retentores de escória	125
Figura 4.30 – Detalhes da estação de adição das pelotas auto-redutoras nos carros-torpedo => A – Descarga das pelotas, B – Carro torpedo posicionado, C - Adição, D – Pelotas no fundo do carro torpedo	126

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o aumento das restrições na legislação ambiental, a exaustão de fontes de minério de ferro, particularmente na Europa e nos Estados Unidos, o aumento da demanda e do preço deste minério no mercado internacional, impulsionado pelo crescimento da China e o aumento exponencial do custo da energia, tem impulsionado o desenvolvimento de tecnologias de reciclagem dos resíduos siderúrgicos. A Tabela 1 apresenta a evolução da produção mundial de aço bruto neste século.

Tabela 1.1 Evolução da Produção Mundial e os 10 maiores produtores de Aço Bruto no século XXI [1].

PRODUÇÃO MUNDIAL DE AÇO BRUTO (10 ⁶ t)	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007
MUNDO	850,3	904,1	970,0	1.068,9	1.146,5	1.250,2	1.343,5
1) CHINA	150,9	182,2	222,4	280,5	355,8	422,7	489,0
2) JAPÃO	102,9	107,7	110,5	113	112,5	116,2	120,2
3) ESTADOS UNIDOS	90,1	91,6	93,7	99,7	94,9	98,6	97,2
4) RUSSIA	59,0	59,8	61,5	65,6	66,1	70,8	72,2
5) INDIA	27,3	28,8	31,8	32,6	45,8	49,5	53,1
6) COREIA DO SUL	43,9	45,4	46,3	47,5	47,8	48,5	51,4
7) ALEMANHA	44,8	45,0	44,8	46,4	44,5	47,2	48,5
8) UCRANIA	33,1	34,1	36,9	38,7	38,6	40,9	42,8
9) BRASIL	26,7	29,6	31,1	32,9	31,6	30,9	33,8
10) ITALIA	26,5	26,1	27,1	28,6	29,3	31,6	32,0

A produção de ferro e aço está intimamente relacionada com a geração de grandes quantidades de resíduos. A média mundial de geração de resíduos sólidos numa usina siderúrgica integrada é de 420 kg/t de aço bruto [2]. Para uma produção mundial de 1.343,5 Mt de aço bruto em 2007, a geração de resíduos sólidos foi de 564,062 Mt. No Brasil, com uma produção de 33,8 Mt de aço bruto em 2007, a geração de resíduos sólidos chegou a 14,196 Mt. Destes, cerca de 10% são portadores de ferro.

Ainda hoje, os resíduos contendo ferro e materiais voláteis, como o zinco e os álcalis, que podem comprometer a produtividade dos equipamentos, são em quase sua totalidade, dispostos em aterros controlados.

Os processos de redução que podem realizar a reciclagem, já desenvolvidos e/ou em desenvolvimento, como o TecnoRed, Oxocup, Redsmelt, Primus, Itmk3 [3], além de outras tecnologias de carregamento direto dos resíduos nos altos-fornos ou nos conversores, ainda não atingiram a viabilidade econômica necessária à sua consolidação.

Desta forma, o desenvolvimento de processos de reciclagem destes materiais ainda desponta como um desafio a ser superado. As principais motivações para fazê-lo são: assegurar um gerenciamento ambiental eficiente, em conformidade com a legislação e aumentar a produtividade e a lucratividade das empresas siderúrgicas [4].

Nesta tese de doutoramento se tem como linha de pesquisa o desenvolvimento de uma rota de reciclagem de resíduos siderúrgicos portadores de ferro e carbono na forma de pelotas auto-redutoras, visando tanto à produção de metal líquido, através do processo de fusão-redução, quanto de ferro sólido, através do processo de auto-redução no estado sólido, com atratividades técnica e econômica.

2 REVISÃO DA LITERATURA

A interpretação e caracterização dos fenômenos ligados a redução dos óxidos de ferro tem sido objeto de estudos ao longo de vários anos, e estão associadas ao desenvolvimento dos altos-fornos. Entretanto, os maiores avanços tecnológicos na produção de ferro conhecidos até hoje só foram alcançados a partir da segunda metade do século passado. Atualmente, visando atender tanto as crescentes exigências de mercado, quanto à legislação ambiental, realizam-se novos estudos para o aprimoramento das práticas operacionais existentes e para o desenvolvimento de equipamentos mais modernos, que possibilitem diminuir o custo durante a produção do ferro. Uma vertente destes estudos científicos está direcionada para a recuperação do ferro contido nos resíduos siderúrgicos que são gerados durante a fabricação do aço.

Alguns aspectos da redução dos óxidos de ferro ainda merecem pesquisas para se aprofundar os conhecimentos, com destaque para a redução do óxido de ferro misturado com o próprio redutor no estado sólido ou utilizando-se um banho metálico.

Estes assuntos relacionados ainda são objeto de pesquisas, particularmente para aglomerados de resíduos siderúrgicos contendo óxidos de ferro, visando à reciclagem do ferro metálico neles contido. Este procedimento não se limita apenas à reciclagem do ferro metálico, mas a todos os metais de interesse econômico contidos em resíduos industriais.

Muitos dos resíduos gerados nas diferentes unidades de uma usina siderúrgica integrada contêm óxidos de ferro que são passíveis de serem novamente processados. Esta recuperação do ferro contido nos resíduos siderúrgicos pode ocorrer através de processos metalúrgicos como a auto-redução no estado sólido ou carbotérmica e redução em fase líquida, fusão-redução. No primeiro caso o produto obtido é uma liga ferro-carbono sólida e no segundo caso, é o ferro-gusa [3].

2.1 Resíduos Siderúrgicos

A reciclagem dos resíduos siderúrgicos, visando à recuperação do ferro neles contido consiste ainda em um vasto campo de pesquisa. Tais pesquisas necessitam ser tanto de caráter tecnológico, quanto econômico para se chegar ao melhor procedimento de recuperação do ferro metálico. Esses tipos de trabalhos trazem consigo um aperfeiçoamento e um desenvolvimento tecnológico de novos processos industriais, diferentes das rotas tradicionais para a produção de ferro [5-10]. Novas pesquisas estão surgindo no sentido de analisar e caracterizar a viabilidade tecnológica da reciclagem de resíduos siderúrgicos para a recuperação do ferro [11-16].

O gráfico da Figura 2.1 apresenta a geração típica dos principais resíduos portadores de ferro numa siderúrgica integrada.

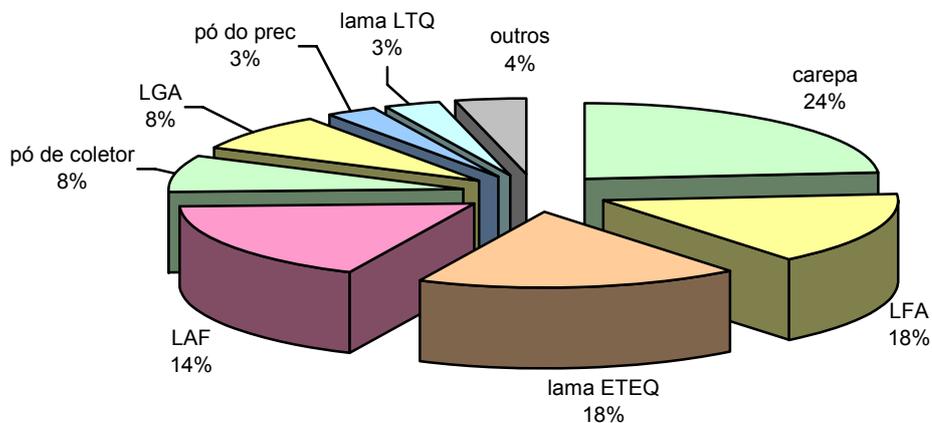


Figura 2.1 Geração típica dos resíduos portadores de ferro numa siderúrgica integrada [17].

Os principais resíduos sólidos recicláveis num processo siderúrgico integrado são as poeiras das sinterizações – pó do precipitador eletrostático, o

pós e lamas dos alto-fornos – pó de coletor e LAF, as lamas fina e grossa de aciaria – LFA e LGA, a carepa da laminação a quente – carepa, a lama da laminação a frio – lama LTF e a lama da estação de tratamento de efluentes químicos – lama ETEQ [2,18].

A Tabela 2.1 apresenta a análise típica de lamas e pós gerados nos processos de redução do minério de ferro nos altos-fornos e de refino do aço nos conversores da aciaria.

Tabela 2.1 Análise química dos principais resíduos portadores de ferro gerados nos altos-fornos e aciaria [18].

Resíduos	%C	%MnO	%SiO ₂	%MgO	%Al ₂ O ₃	%Fe(t)	Fe° / Fet	%FeO	%Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	S
LAMA FNA DE ACIARIA	1,11	1,76	1,8	1,9	0,14	59,24	31,9	59,2	-	0,14	0,13	8,70	0,09
LAMA GROSSA DE ACIARIA	0,62	0,26	1,79	0,93	0,14	86,42	85,4	27,9	-	0,07	0,037	4,33	0,01
LAMA FINA DE ALTO-FORNO	30,3	0,33	6,95	0,65	2,6	36,55	-	2,2	49,1	0,11	0,17	1,67	0,33
LAMA GROSSA DE ALTO-FORNO	26,6	0,38	6,89	0,83	1,97	40,67	-	5,2	50,8	0,07	0,15	2,43	0,25
PÓ DE COLETOR DO ALTO-FORNO	22,6	0,36	6,97	1,08	2,05	35,29	-	3,5	-	-	-	3,07	0,37

Os teores de ferro total sinalizam o potencial destes resíduos para a reciclagem. Verifica-se também a presença de ferro metálico e de hematita e wustita. A falta da análise dos teores de zinco sinaliza que a utilização contínua de sucatas de aço galvanizado como carga sólida dos conversores não foi considerada ou não é prática desta usina.

Outros resíduos sólidos são as escórias de alto-forno, aciaria e lingotamento contínuo, que somam 380 kg por tonelada, representando, portanto, 90% da geração de resíduos sólidos de uma usina [17]. Dependendo da procedência, estas escórias podem ser comercializadas para a indústria cimenteira, da construção civil como agregados, recirculadas ou estocadas.

A Tabela 2.2 mostra a destinação usual e o teor de ferro contido nos principais resíduos siderúrgicos recicláveis.

Tabela 2.2 Principais resíduos siderúrgicos portadores de ferro gerados numa siderúrgica integrada, destinação usual e teor de ferro contido [18].

	DESTINO	OBSERVAÇÃO	% Fe CONTIDO
Pó de Coletor de Alto Forno	100% Sinterização (depende do teor de Zn)	Redução de Permeabilidade da Mistura a sinterizar => Diminui rendimento	41 e C=26%
Lama de Alto Forno	100% Sinterização ou 100% para aterro (depende do teor de Zn)	Redução da Permeabilidade da Mistura a Sinterizar => Diminui rendimento	40 e C=28%
Pó de Precipitador Eletrostático	100% Sinterização	Redução da Permeabilidade da Mistura a Sinterizar => Diminui rendimento	45%
Lama da ETEQ	100% comercializado	Presença de Cr	35 e C=5%
Lama Grossa de Aciaria	15% reciclado	Depende do teor de Zn	87 sendo 85% metálico
Lama Fina de Aciaria	11% comercializado 42% para aterro		60 sendo 10% metal
Lama da Laminação a Frio	100% co-processado	Com óleo > 12%	65%
Carepa de Laminação	83% reciclado	Com óleo < 2% => Causa perda da redutibilidade do Sinter	74%

2.1.1 Elementos Químicos Limitantes da Reciclagem de Resíduos Siderúrgicos

Alguns resíduos siderúrgicos contêm além do óxido de ferro, materiais tais como zinco, chumbo, álcalis (Na_2O e K_2O), cobre, estanho, arsênio, antimônio e bismuto que poderiam se acumular nos equipamentos utilizados para reciclagem. Os mais críticos são o zinco e os álcalis que são altamente voláteis e poderiam ser reoxidados pelos gases de saída e permanecerem no reator, acumulando e causando distúrbios operacionais [12]. Na Tabela 2.3 se apresenta os principais dados que permitem compreender o quão perniciosos são os álcalis e o zinco no interior do forno.

Tabela 2.3 Reações dos álcalis e do zinco na presença de carbono e suas respectivas temperaturas de fusão e ebulição [19].

Reações Químicas			Temperatura de início de reação °C		
K ₂ O + C — 2 K + CO			815		
Na O + C — 2Na + CO			1020		
ZnO + C — Zn + CO			1030		
Temperatura de fusão °C			Temperatura de ebulição °C		
K	Na	Zn	K	Na	Zn
63	98	420	779	882	908

A diferença básica entre o comportamento do zinco e dos álcalis reside no fato de que este não forma silicatos estáveis, não sendo portanto possível eliminá-lo pela escória.

Os álcalis são facilmente removidos por técnicas de lavagem dos resíduos. Maior complexidade se encontra para remover o zinco. A maior parcela se encontra na forma do espinélio ZnFe₂O₄ - ferrita de zinco [20]. Vários processos para a remoção/recuperação do zinco e de outros elementos de interesse comercial como o chumbo, o cádmio, o cromo e o níquel presentes nos resíduos, tem sido pesquisados [21-24].

Dos processos pirometalúrgicos, apenas o Waelz, praticado na “Househead Resources Development Company” (HRDC) dos Estados Unidos e a “Zinc National” do México, está em operação comercial [21,22].

Os processos hidrometalúrgicos apresentam como vantagem em relação aos pirometalúrgicos a maior seletividade para recuperação de elementos não-ferrosos. Além disso, os produtos finais obtidos tem maior pureza. Por outro lado, os processos hidrometalúrgicos envolvem muitas operações unitárias, sendo também muito susceptíveis as variações de composição dos resíduos. Um destes processos em fase de consolidação é o RECUPAC, desenvolvido pela “Wheelabrator Allevard and Recupyl” na França. O processo consiste de três etapas básicas: pré-tratamento hidromecânico, tratamentos hidrometalúrgicos e recuperação seletiva do ferro e do zinco [23].

2.2 Estudo do Processo de Redução do Óxido de Ferro pelo Carbono

2.2.1 O Sistema Ferro–Oxigênio

O ferro forma com o oxigênio três óxidos: Fe_2O_3 , Fe_3O_4 e FeO , de acordo com seu nível de oxidação.

O Fe_2O_3 é o único que tem composição fixa, isto é, sua fórmula química corresponde exatamente à estequiometria indicada. Nela, 60% dos átomos são oxigênio e 40% são átomos de ferro trivalentes. Este óxido se cristaliza em duas formas alotrópicas: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – hematita e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – maguemita.

Na hematita alfa, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, os íons de oxigênio formam um reticulado hexagonal compacto e os íons de ferro trivalente ocupam dois terços dos interstícios octaédricos. Tem-se uma estrutura romboédrica do tipo corindom.

Não se tem notícia da existência da transformação de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ para $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. A fase metaestável $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ é formada somente durante a oxidação controlada da magnetita ou quando da desidratação do FeOOH .

A maguemita se cristaliza no sistema do tipo espinélio defeituoso. Este corresponde a um reticulado CFC de íons oxigênio no qual $21^{1/3}$ dos espaços são ocupados por íons de ferro trivalentes [5].

O Fe_3O_4 não tem uma estequiometria exata. Ela apresenta mais oxigênio do que aquele indicado na fórmula química. Estequiométricamente, o teor de oxigênio deveria ser de 57,14% do total de átomos. Na realidade, o teor de ferro encontrado varia desde 57,66% até 58,02% dos átomos. O teor dos átomos de ferro varia entre 42,34% e 41,98%, quando deveria corresponder a 42,86%.

A magnetita se cristaliza segundo um reticulado cúbico de faces centradas de íons de oxigênio. Os espaços interatômicos são ocupados pelos íons de ferro. Nesta estrutura do tipo espinélio invertido, CFC de íons oxigênio, para cada 32 íons oxigênio existem 16 espaços octaédricos e 8 tetraédricos.

Os espaços tetraédricos são ocupados por 8 íons trivalentes e 8 íons bivalentes de ferro. Os espaços tetraédricos ocupados por 8 íons trivalentes de ferro.

No diagrama da Figura 2.2 se apresenta os limites de estabilidade dos óxidos de ferro e do metal a determinadas temperaturas.

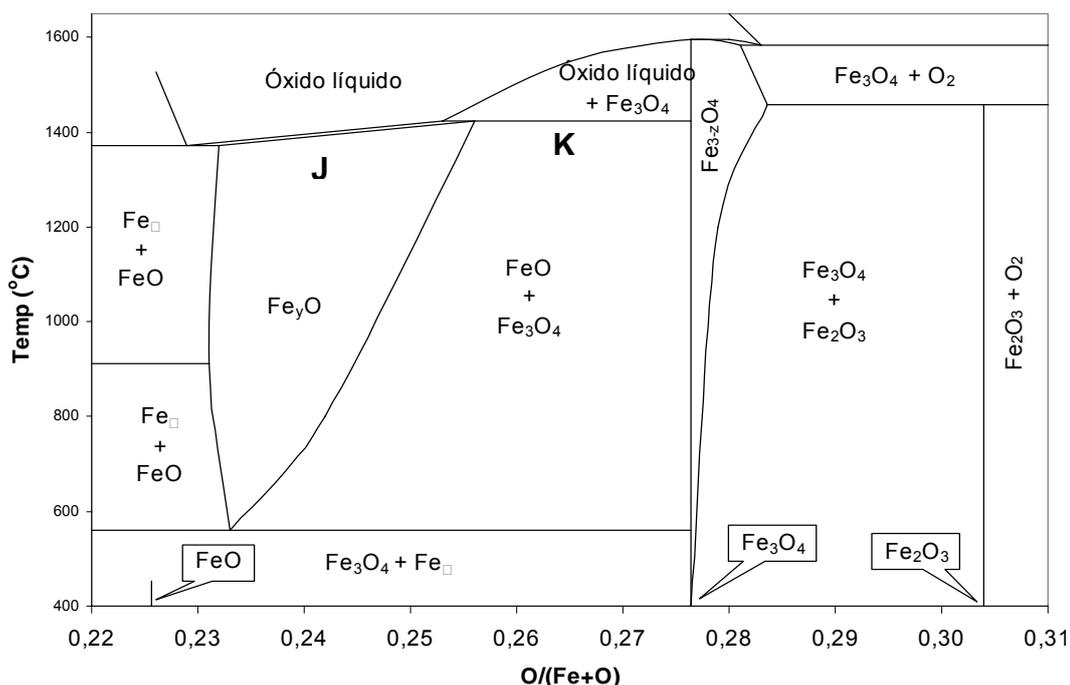


Figura 2.2 Diagrama ferro – oxigênio [5].

O FeO também tem uma fórmula química que não corresponde à exata estequiometria. Seus teores de oxigênio vão de 51,26% até 54,57%, quando a estequiometria indica ser 50%. Ela não é estável abaixo de 560°C, conforme apresentado no diagrama da figura 2.2. A presença de FeO na temperatura ambiente, num estado metaestável, pode ser atribuída a um resfriamento brusco.

A wustita, FeO, se cristaliza numa estrutura do tipo cloreto de sódio. Esta se caracteriza por dois reticulados CFC interpenetrantes: um de oxigênio e um de ferro. No entanto, como há um excesso de oxigênio, alguns espaços no reticulado de ferro estarão vazios. Para que haja o equilíbrio elétrico da rede, alguns íons bivalentes são substituídos por íons trivalentes. O número de

espaços vazios vai de 5% a 17%. Tem-se 5% para o caso da wustita em equilíbrio com o ferro, ponto J da figura 2.2, e 17% para o equilíbrio com a magnetita, ponto K da figura 2.2. No ponto J, wustita saturada em ferro, para cada 100 íons de oxigênio existem 95 íons de ferro. Destes 95, 85 são bivalentes e 10 são trivalentes de modo que a neutralidade elétrica do cristal é mantida [5].

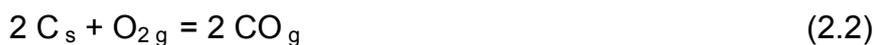
Na Tabela 2.4 se apresenta as estruturas cristalinas dos principais óxidos de ferro [29].

Tabela 2.4 Fases cristalinas, fórmula química estrutura cristalina e volume das células unitárias dos principais óxidos e ferro [29].

Óxido de Ferro	Fórmula Química	Estrutura Cristalina	Volume da célula unitária (Å ³)
Wustita	FeO	Cúbica – tipo NaCl	80,11
Magnetita	Fe ₃ O ₄	Cúbica de face centrada – tipo espinélio invertido	591,96
Maguemita	Gama – Fe ₂ O ₃	Cúbica de face centrada – tipo espinélio	575,93
Hematita	Alfa – Fe ₂ O ₃	Hexagonal compacta	302,76

2.2.2 O Sistema Carbono-Oxigênio

É o sistema responsável pela combustão e/ou pela gaseificação do carbono. A partir dos dados termodinâmicos apresentados no Anexo A, é possível o cálculo das constantes de equilíbrio das reações que se efetuam no sistema, apresentadas abaixo.



O estudo do sistema é feito através do equilíbrio C-CO-CO₂, sendo que o carbono é considerado na sua forma grafitica.



No equilíbrio coexistem duas fases, o carbono grafitico e um gás. As variáveis do sistema são três: pressão, temperatura e composição. Considerando-se a pressão total igual 1 atm, o sistema poderá ser representado por uma curva representativa da variação da composição da mistura gasosa com a temperatura. Esta curva é conhecida como o diagrama de Boudouard, apresentado na Figura 2.3.

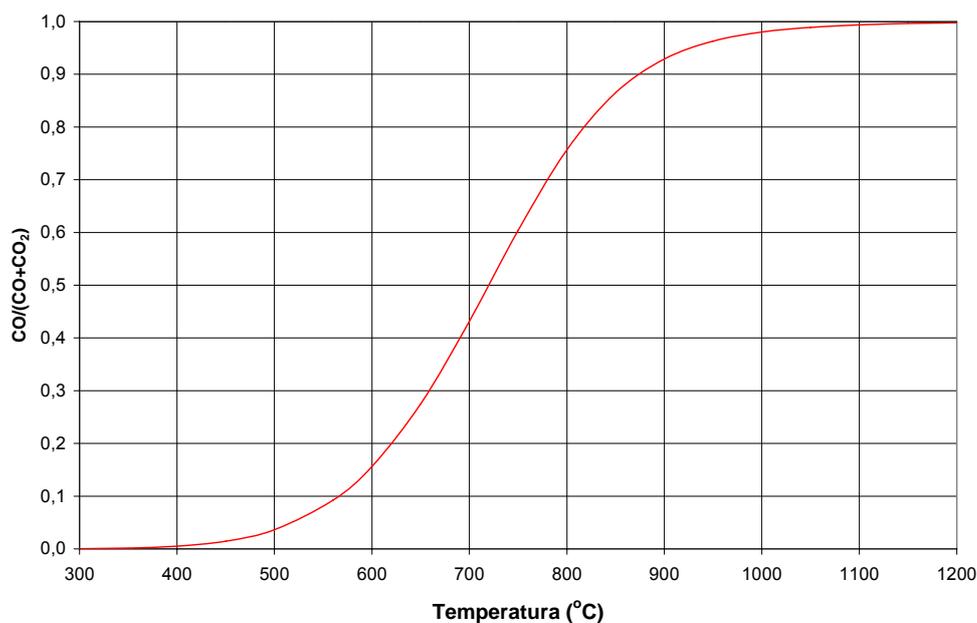


Figura 2.3 Sistema C-O – Diagrama de Boudouard [5].

Este diagrama é feito determinando-se o valor da constante de equilíbrio da reação de Boudouard, (2.5), para cada temperatura, conforme abaixo.

$$K = p_{\text{CO}}^2 / a_{\text{C}} \cdot p_{\text{CO}_2} \quad (2.6)$$

Como $p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm}$, pode-se determinar para cada temperatura a proporção de equilíbrio dos gases CO e CO₂ e traçar-se a curva. Admitindo-se para o estado do carbono a grafita pura, a sua atividade será unitária. Logo, tem-se que:

$$K = p_{\text{CO}}^2 / p_{\text{CO}_2} \quad (2.7)$$

O diagrama de Boudouard mostra as proporções da mistura CO - CO₂ que estão em equilíbrio com o carbono puro para as várias temperaturas [5].

2.2.3 Reações de Redução dos Óxidos de Ferro

As reações de redução em altas temperaturas podem ser classificadas em dois grandes grupos, como é mostrado na Figura 2.4. No primeiro grupo estão as reações indiretas, as reações gás-sólido. No segundo grupo estão as reações diretas, sólido-sólido [24].

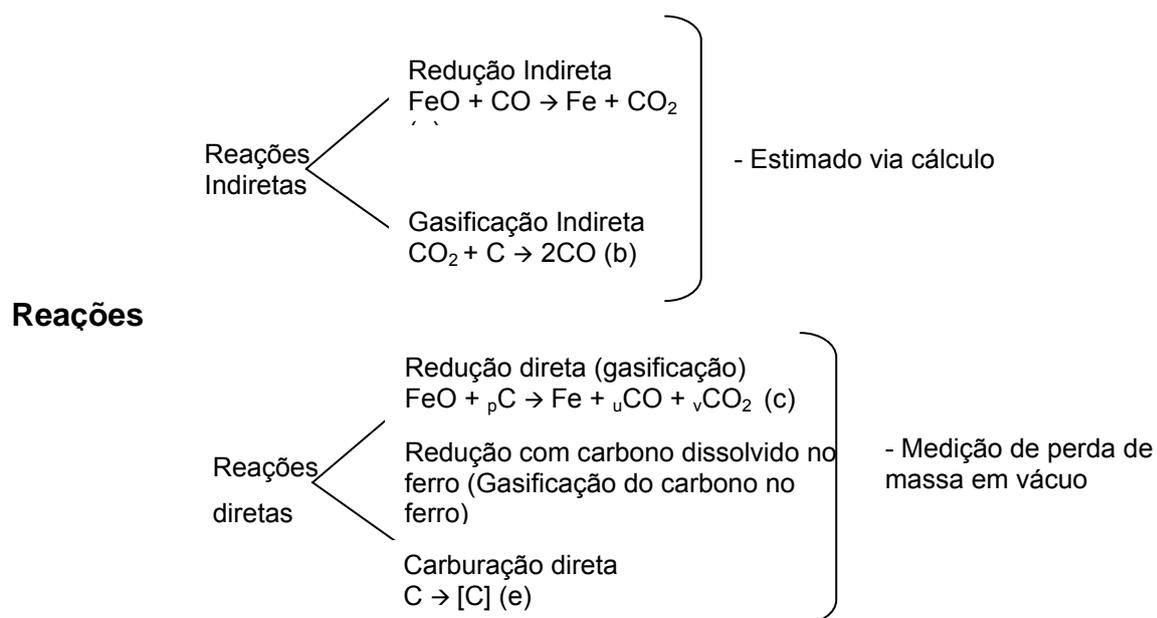
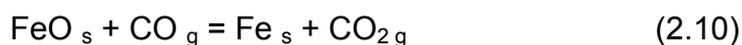
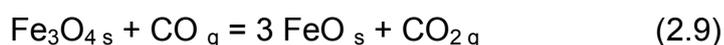
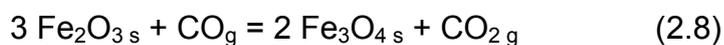


Figura 2.4 Classificação das reações de redução [24].

2.2.4 Redução Carbotérmica – Auto-Redução no Estado Sólido

O processo de redução dos óxidos de ferro pelo carbono é relatado proceder via intermediários gasosos [25,26] em quase que sua totalidade. Através desse modelo, os óxidos de ferro seriam reduzidos pelo gás redutor CO. Apenas uma fração pouco significativa do processo de redução ocorreria segundo uma reação do tipo sólido-sólido, ou seja, entre o óxido de ferro e o material carbonáceo diretamente [2]. Devido a este fato, a maioria dos pesquisadores desprezaram a contribuição da reação sólido-sólido, quando estes desenvolveram pesquisas sobre a redução do óxido de ferro pelo carbono [25, 27]. O processo, ocorrendo através dos intermediários gasosos, significa que ocorre a reação da gaseificação do carbono, reação de Boudouard (2.5), e o gás CO produzido reage com óxido de ferro reduzindo-o como mostrado pelo sistema de reações 1.

Sistema de reações 1:



Tem-se assim um sistema de duas reações gás-sólido simultâneas e acopladas, isto é, o produto de cada uma é reagente da outra.

Na prática, o produto gasoso da redução do óxido de ferro constitui-se de uma mistura gasosa CO – CO₂. A proporção em que eles são formados, depende da temperatura em que ocorre a redução. Neste sistema de equações 1 pode-se perceber que o produto gasoso da reação do óxido de ferro com o gás CO, torna-se reagente na reação de Boudouard, ou seja, o produto gasoso de uma reação é o reagente da outra e vice-versa. No Anexo A são mostrados com mais detalhes, os dados termodinâmicos das reações que envolvem a redução dos óxidos de ferro pelo carbono.

A Figura 2.5 mostra a combinação dos diagramas de Choudron e Boudouard, com as linhas de equilíbrio do sistema Fe-C-O e ilustra as regiões de estabilidade dos óxidos de ferro de acordo com a temperatura e a pressão parcial da mistura gasosa (CO + CO₂) [28]. Através dessa figura, pode-se perceber que a redução dos óxidos de ferro a ferro metálico ocorre por dois diferentes modos, de acordo com a temperatura empregada.

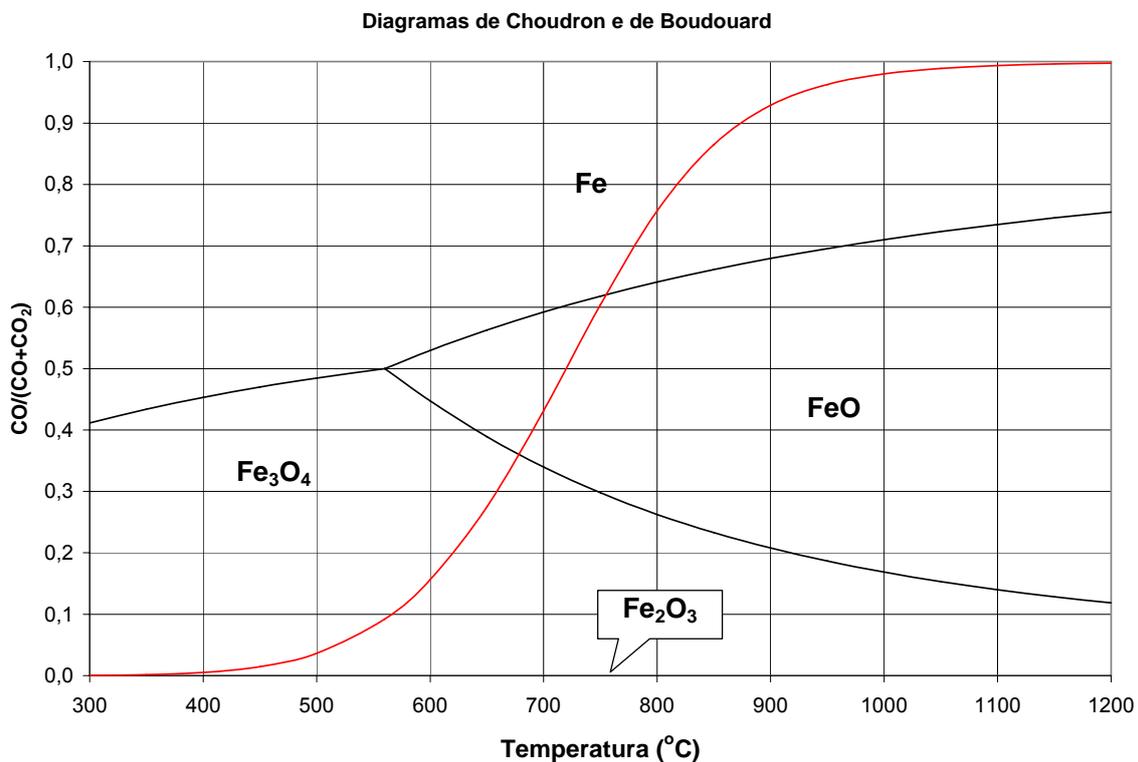


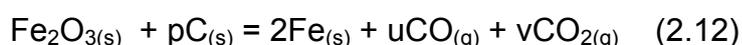
Figura 2.5 Teor de CO em misturas CO-CO₂ em equilíbrio com o sistema Fe-C-O, em função da temperatura [5, 31].

Reduzindo-se hematita acima de 560°C o caminho de redução será hematita-magnetita-wustita-ferro e, abaixo de 560°C, será hematita-magnetita-ferro. No caso das temperaturas inferiores a 560°C, apesar de o produto final desejado ser o ferro metálico, a velocidade de reação é muito lenta, o que inviabiliza um projeto comercial. Abaixo de ≈560°C, não é possível a redução até ferro metálico por carbono sólido, pois a relação CO/CO₂ fornecida pelo

equilíbrio com carbono não é redutora em relação à wustita. Como a estrutura da hematita é hexagonal e da magnetita e da wustita cúbicas, Tabela 2.5, na transformação hematita-magnetita ocorre um grande rearranjo de estrutura, ao passo que a transformação magnetita (cúbica)-wustita (cúbica) ocorre um pequeno rearranjo estrutural; a implicação disto é que quando hematita é reduzida a magnetita criam-se defeitos como trincas e fissuras no material, devido ao aumento de volume, tornando-a porosa. Na subsequente transformação magnetita-wustita, como o rearranjo é pequeno, forma-se também wustita porosa. Além disto, as tensões geradas durante o segundo estágio de redução podem ser absorvidas pela deformação plástica da wustita, já que esta é o mais dúctil dos óxidos de ferro [29]. Por outro lado, se o óxido inicial for magnetita, a redução desta a wustita não forma defeitos no material, e se magnetita inicial for densa, a wustita também a será. Como a velocidade de redução por gases é maior em sólidos porosos que densos, a redução de hematita a ferro é mais rápida que a redução quando o material de partida é magnetita [30].

➤ Etapas da Redução dos Óxidos de Ferro por um Redutor Gasoso:

O processo de redução do óxido de ferro não possui estequiometria definida. A reação global pode ser representada por:



Os valores dos coeficientes p , u e v dependem das velocidades das reações parciais, ou seja, da reação de redução do óxido pelo gás CO e principalmente, da reação de Boudouard [30]. Em geral, na medida em que a temperatura sobe, a composição do gás tende para o CO.

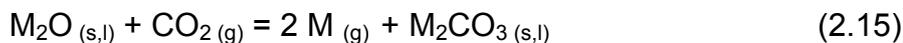
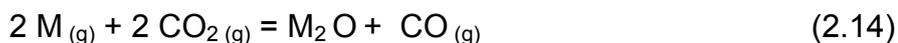
Quando uma reação parcial é a mais lenta, significa que as outras ocorrem próximo do equilíbrio, e a proporção entre CO/CO₂ é aquela do equilíbrio termodinâmico da reação mais rápida. Na primeira etapa da reação podem coexistir mais de duas fases ferrosas, e a relação $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ é

intermediária às de equilíbrio para as transformações $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeO}$ e $\text{FeO} - \text{Fe}$. Este fato sugere que a reação de Boudouard e as reações de redução dos óxidos têm velocidades da mesma ordem de grandeza, e a etapa química tem controle misto. Na segunda etapa da reação, quando as únicas fases ferrosas presentes são o FeO e o Fe , a reação de Boudouard é mais lenta que a reação de redução do FeO pelo CO , de modo que esta última reação atinge o equilíbrio.

A continuação do processo de redução é garantida pela disponibilidade de CO produzido pela reação de Boudouard.

É consenso, pela maioria dos autores, que a reação de Boudouard é a etapa controladora da velocidade global da reação de redução até temperaturas de 1200°C . Desta forma, o suprimento de calor para esta reação altamente endotérmica é de fundamental importância para o processo.

A presença de carbonatos de metais alcalinos, como o carbonato de sódio, na mistura $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C}$ submetida a uma temperatura na qual a reação (2.12) seja termodinâmica e cineticamente possível, provoca um aumento considerável na taxa de reação. Isto se deve ao forte efeito catalítico de metais alcalinos sobre a reação de Boudouard, conforme as reações do mecanismo do ciclo de vapor.



A soma das reações (2.13) a (2.15) fornece a reação de Boudouard. Alguns metais puros como o ferro, níquel e cobalto têm também efeito catalisador sobre a reação de gaseificação do carbono.

No estudo cinético da reação de Boudouard verifica-se que a gaseificação do carbono ocorre segundo as seguintes etapas químicas e físicas principais: difusão externa e intra-particular dos gases reagentes e produtos e reação química com adsorção e dessorção nos sítios livres da superfície de carbono.

Considera-se, de um modo geral, que para diferentes regimes de temperatura correspondem diferentes etapas limitantes da reação. A baixas temperaturas, a velocidade depende da reação química. A temperaturas médias e mais altas, as etapas controladoras seriam as difusões através dos poros das partículas de carbono e a transferência de CO₂ para a superfície externa das partículas. As temperaturas limites entre estes regimes irão depender das variáveis do processo.

Diferentes mecanismos para a reação de Boudouard já foram propostos, sendo que, atualmente, é aceito o seguinte:

(i) Troca reversível de oxigênio entre o CO₂ da fase gasosa e a superfície de carbono:



(ii) Dessorção irreversível do CO para fase gasosa após a reação entre o oxigênio absorvido e a superfície de carbono:



onde C_f e O_c são, respectivamente, sítios livres e ocupados na superfície de carbono [31].

As energias de ativação encontradas para a gaseificação de carbono variam bastante, principalmente em função do tipo (reatividade) de carbono, sendo usualmente encontrados valores na literatura na faixa de 170 a 380kJ/mol [31].

Os principais fatores que afetam a cinética da reação de Boudouard são: a temperatura, a composição da atmosfera gasosa, o tipo de carvão, a catálise, por exemplo, dos componentes das cinzas do carvão (SiO₂, Al₂O₃), a análise química do carvão, a estrutura de poros do carvão, as condições de pré-aquecimento e as condições experimentais (por exemplo, eficiência de transferência de calor para a reação altamente endotérmica).

A reação de redução dos óxidos de ferro pelo CO é considerada de primeira ordem em relação ao monóxido de carbono e o seu controle pode ser químico, difusional ou misto, dependendo do modelo admitido e das variáveis do processo, sendo usualmente encontradas energias de ativação da ordem de 63 a 125kJ/mol. Cabe frisar que a busca de uma tecnologia capaz de realizar eficientemente esse tipo de redução se justifica plenamente, tendo em vista sua cinética favorável sugerir, em consequência, expressivos índices de produtividade.

As etapas principais de redução dos óxidos de ferro por um redutor gasoso são as seguintes [31]:

- 1) Transporte de CO através dos micro poros da camada de Fe metálico;
- 2) Adsorção de CO pelo óxido;
- 3) Reação química de redução;
- 4) Dessorção de CO₂ da superfície do óxido;
- 5) Transporte de CO₂ através dos micro poros da camada de Fe metálico;
- 6) Transporte de CO₂ pelo gás nos poros da mistura;
- 7) Adsorção de CO₂ pelo C;
- 8) Reação de Boudouard;
- 9) Dessorção de CO da superfície do C;
- 10) Transporte de CO pelo gás nos poros da mistura;
- 11) Redução direta sólido-sólido.

2.2.5 Fatores que Influenciam a Redução Carbotérmica do Óxido de Ferro

A seguir serão analisados os principais fatores que podem influenciar na velocidade de redução carbotérmica dos óxidos de ferro.

- Temperatura:

A temperatura é o principal parâmetro na análise da redução dos óxidos de ferro. Esta afirmativa advém da análise dos resultados apresentados pela maioria dos autores pesquisados, que relatam que o aumento da temperatura acelera a velocidade de redução do óxido de ferro [25-27, 32-34]. Grande parte dos autores citados realizaram seus experimentos até a temperatura máxima de 1423°C, e também descreveram que a redução do óxido de ferro pelo carbono é fortemente endotérmica.

- Redutores:

Vários estudos foram realizados em relação as características mais convenientes que os redutores devem possuir para extrair o máximo de rendimento da redução do óxido de ferro pelo carbono, tais como: redutor mais adequado, quantidade, granulometria e etc. Os tipos de redutores normalmente mais utilizados no estudo da redução carbotérmica do óxido de ferro são: moinha de coque, grafite e carvão vegetal. O carvão vegetal é apontado como o que permite atingir maiores velocidades de reação [25], em uma mesma temperatura, se comparado aos demais. O aumento da proporção molar entre o carbono fixo contido no redutor e o óxido de ferro acima de três promove um aumento da taxa de redução [32, 34-36]. Desta forma, com excesso de redutor, todo o óxido de ferro estaria reduzido antes da completa gaseificação do carbono em uma dada temperatura de análise. Entretanto, Agrawal et al. [32] relatam que a utilização de uma quantidade de redutor superior a 15% em peso com relação ao material a ser reduzido, causa uma significativa perda das pelotas devido a crepitação e diminuição acentuada da resistência à compressão. A diminuição da granulometria do redutor aumenta a taxa de redução do óxido de ferro em uma dada temperatura. O aumento da temperatura proporciona um aumento da velocidade da reação endotérmica de Boudouard. Portanto, uma diminuição da granulometria do redutor possibilita

um maior contato entre as partículas e, conseqüentemente, que o início da redução se dê em temperaturas mais baixas [35].

- Tamanho da pelota:

Alguns estudos baseados na diferença de temperatura entre o centro e a periferia das pelotas auto-redutoras, indicaram que aquelas que possuíam diâmetros menores, tinham uma taxa inicial de reação superior àquelas com diâmetros maiores, mantendo-se as mesmas características de composição e granulometria de material [37].

Tal fato tem como base a existência de diferenças de temperatura entre o centro e a superfície das pelotas, que é menor nas pelotas com diâmetros menores. Portanto, fica claro que o processo não é isotérmico, e que grande parte da redução ocorre a temperaturas e velocidades inferiores às previstas pela termodinâmica e cinética química.

Em acréscimo, a velocidade de reação é maior nas regiões próximas à superfície e menor nas regiões próximas ao centro da pelota. Portanto pode ocorrer que no centro ainda haja a presença de um óxido, Fe_2O_3 ou Fe_3O_4 , enquanto que na casca estes já tenham sido completamente reduzidos.

- Componentes da ganga:

- Sílica: A Sílica (SiO_2) atua retardando a redução carbotérmica dos óxidos de ferro [20, 21]. A presença da SiO_2 promove uma interação preferencial com o CaO adicionado com o aglomerante, formando silicatos. Com isto se diminui a quantidade de CaO livre para ser dissolvido na wustita. A redução da formação de cálcio-wustita, diminui o crescimento de ferro filamentar – “whiskers”, que causam o inchamento volumétrico da pelota [33, 34].
- Sulfato de Ferro: Um outro elemento que atua retardando a redução carbotérmica dos óxidos de ferro é o sulfeto de ferro (FeS) [35].

Durante a redução da pelota contendo FeS ocorre a formação de SO_2 que compete com o CO_2 pelos sítios livres na superfície do carbono na reação de gaseificação.

Deve-se notar ainda que como o catalisador diminui a energia de ativação do processo, sua influência diminui conforme a temperatura aumenta.

As principais variáveis a serem consideradas na redução de minérios de ferro ou resíduos portadores de ferro por redutor gasoso são [31]:

- a) Temperatura;
- b) Vazão e composição da atmosfera redutora;
- c) Porosidade do minério ou aglomerado;
- d) Granulometria e morfologia das partículas de óxido;
- e) Presença de impurezas e ganga;
- f) Área de contato entre metal e óxidos não-reduzidos;
- g) Difusão iônica e gasosa através das camadas porosas.

2.2.6 Mecanismos de Auto-Redução das Pelotas

Gudenau et al. [4], Meissner, et al. [60] e Matsumura [61], descrevem o mecanismo de redução até o colapso causado pela fusão do ferro das pelotas auto-redutoras. Verifica-se uma grande convergência nos modelos experimentais propostos por estes autores. Porém em nenhum dos casos foi relatada a comprovação na prática industrial.

Estes autores propuseram o seguinte mecanismo básico para a redução-fusão das pelotas auto-redutoras:

- No início do aquecimento a superfície da pelota é reduzida pelos gases gerados da reação entre o carbono e as matérias voláteis do redutor com óxido de ferro.

- No aquecimento subsequente a casca da pelota será transformada em ferro e no interior se inicia a formação de Fe_3C e escória. Esta formação do Fe_3C se dá em duas etapas: completa redução do óxido de ferro, seguida da sua carbonização.
- Em continuidade do aquecimento, se dá o colapso da pelota com a fusão da casca. Obtém-se uma fase metálica coberta por uma fase escória. A Figura 2.6 apresenta este mecanismo.

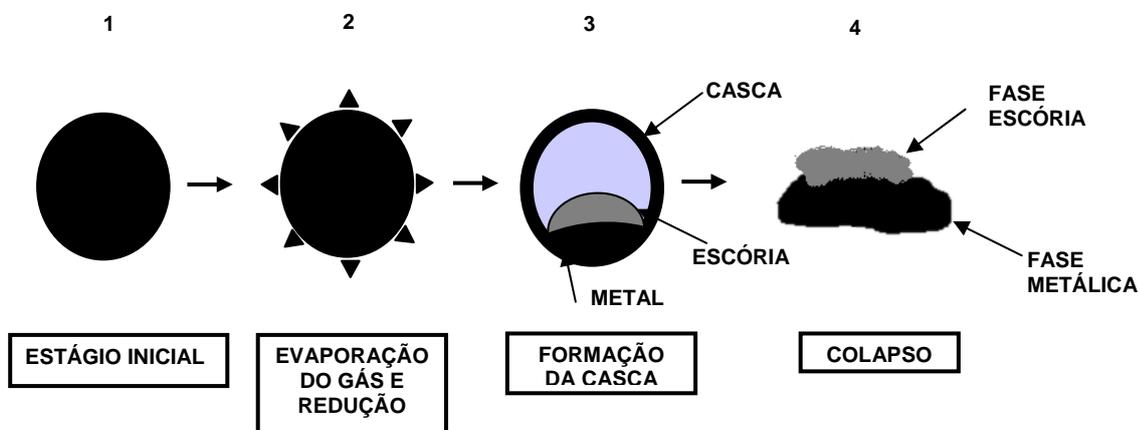


Figura 2.6 Comportamento dos aglomerados de ferro com carvão na redução [4].

2.2.7 Fatores que Influenciam a Fusão do Ferro

O processo de fusão do ferro obedece ao diagrama de equilíbrio Fe-C. A localização do estágio em uma determinada região dependerá basicamente da concentração de carbono no ferro e da temperatura. Apesar do sistema Fe-C teoricamente permitir a formação de ferro líquido aproximadamente a 1147°C , isto não é atingido na prática devido ao curto tempo e a baixa temperatura, o que ocasiona uma baixa transferência de massa para uma grande quantidade de soluto necessário para passar de sólido a líquido. A carburação a 1147°C , progride lentamente, sendo necessário para atingir a

temperatura *liquidus* tempos maiores há 45 minutos, (um tempo longo demais e sem relevância prática). Para acontecer fusão do ferro a 1573°C, são necessários tempos maiores que 16 minutos. Diversos pesquisadores apontam como a temperatura mínima prática para se obter a fusão do ferro é 1593°C, sempre com altos conteúdos de carbono [60]. Na Figura 2.7 pode-se observar os resultados da pesquisa de Shimizu [59], onde se sugere as composições e temperaturas sobre o diagrama Fe-C para atingir a fusão parcial ou total das pelotas de ferro.

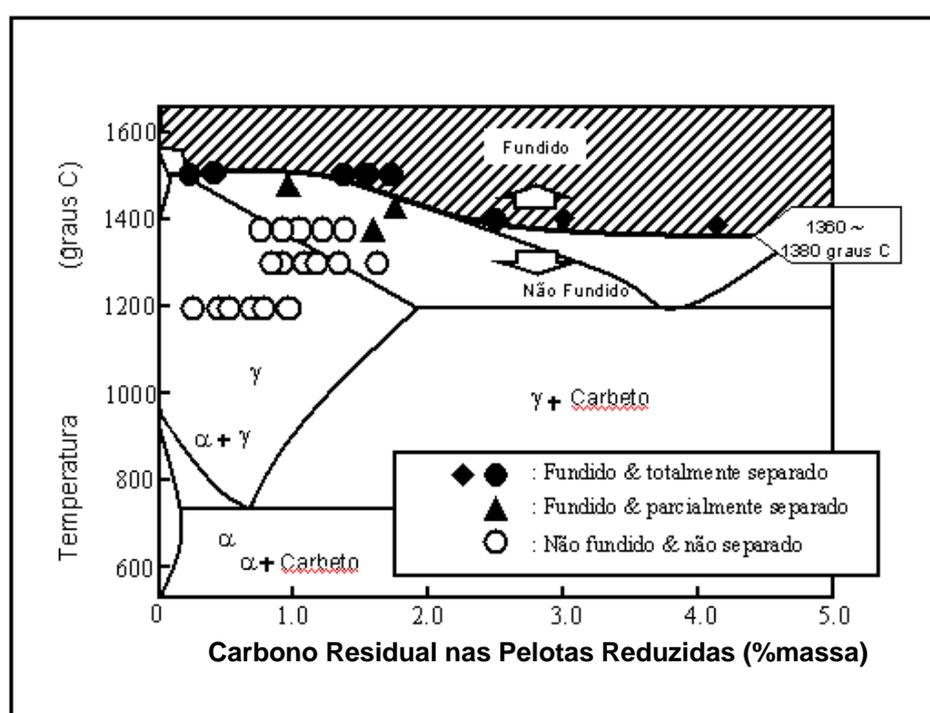


Figura 2.7 Curva limite da fusão das pelotas auto-redutoras e sua separação da escória no diagrama Fe-C³.

2.2.8 Efeito da Escória no Processo de Redução Carbotérmica

A composição da escória vai depender da composição das cinzas do redutor, da ganga do minério e da composição do aglomerante. Shimizu [59] estudou a dissolução do Fe^{2+} na camada de escória da pelota auto-redutora,

reportando estar abaixo de 3% em massa. Este resultado dá uma idéia do grau de redução atingido pelo minério ou resíduo, e das vantagens da técnica na preservação do refratário.

É de consenso entre vários autores [24, 59, 60] que para se atingir a fusão da pelota auto-redutora, é necessário obter a temperatura *liquidus* do ferro carbono, e atingir a temperatura *liquidus* da escória simultaneamente. Em nenhuma das publicações são explicadas as origens deste fenômeno. É sugerido que a manufatura de pelotas auto-redutoras, visando à obtenção de nódulos de ferro metálico perfeitamente separado da escória, deve contemplar o ajuste da temperatura *liquidus* da escória, como condição imprescindível no processo. Este resultado oferece novas alternativas na produção de ferro carbono [59].

2.2.9 Redução dos Óxido de Ferro em Fase Líquida: Fusão -Redução

A redução pela fase líquida é aquela na qual o óxido do elemento de interesse reage com o redutor dissolvido em um banho metálico. Quando se utiliza a redução do óxido de ferro pela fase líquida, o banho metálico constitui-se de uma liga de ferro-carbono. Esta liga metálica pode ser saturada ou não em carbono, dependendo do tipo de análise que ora esteja sendo efetuada. O carbono contido no banho metálico é que atua como o agente redutor do óxido de ferro a ser reduzido. A redução dos óxidos de ferro pela fase líquida neste trabalho é denominada de fusão-redução. Os processos de fusão-redução são um grande atrativo para a siderurgia, pois neles há a possibilidade de eliminação da produção de coque e a aglomeração de finos de minério de ferro para a produção do ferro gusa. Outra versatilidade consiste na possibilidade de utilização de carvão não-coqueificável e resíduos industriais siderúrgicos (pós e lamas de alto forno, pós e lamas de aciaria, finos de coque, carepas, etc.) permitindo a recuperação do ferro metálico neles contidos [38, 39].

No intuito de descrever os fenômenos que ocorrem durante a fusão-redução do óxido de ferro, alguns autores realizaram estudos diversos para

caracterizá-lo [38-47]. Além da dificuldade natural, devido às elevadas temperaturas que envolvem este processo, outros fatores como tipo de material, pressão e as próprias condições experimentais podem exercer influência nos resultados finais. A partir do conhecimento, tanto do aumento da pressão no sistema quanto do volume de gás gerado, as análises cinéticas podem ser realizadas tanto através do tempo reduzido [45], quanto da taxa de reação [42, 43] (peso da pelota/tempo de reação).

➤ Característica do Processo de Fusão-Redução:

Na literatura, de um modo geral, não se encontram muitas pesquisas a respeito da formulação de modelo cinético, que pudesse descrever o processo de fusão-redução de pelotas contendo óxidos de ferro. A partir de observações durante a realização dos experimentos, alguns modelos foram propostos para a descrição dos fenômenos envolvidos [40, 47]. Através dos trabalhos citados, observa-se que o controle misto, difusão do carbono e reação química, parece ser o mecanismo controlador do processo. A tabela 2.5 faz um resumo dos valores de energia de ativação aparente e mecanismos cinéticos propostos para o processo de fusão-redução dos óxidos de ferro por alguns autores.

Tabela 2.5 Valores de energia de ativação e o mecanismo controlador para o processo de fusão-redução do óxido de ferro [42, 44, 48-50].

Autor	EA (kJ/mol)	Temperatura (K)	Material	Mecanismo Controlador
Dancy	156,2	1703 – 1878	Fe ₃ O ₄	-
	180,5	1873 - 2113	FeO	-
MacRae	113,0 – 184,2 (2-600mmHg)	1513 - 1723	Fe ₂ O ₃	Difusão e reação química
Lloyd et al.	234,5	1573 - 1873	Fe ₂ O ₃	Difusão do carbono e reação química
Sato et al.	146,5	>1743	Fe ₃ O ₄	
	171,7	>1743	Fe ₃ O ₄	Difusão do carbono
	330,8	>1473 – 1923	Fe ₂ O ₃ e FeO	
Murthy e Elliott	76,2	1473 - 1923	Fe ₂ O ₃ e FeO	-

2.3 Aglomeração a Frio para Produção de Pelotas Auto-Redutoras

Uma das duas principais linhas de aglomeração a frio para produção de pelotas auto-redutoras é aquela que utiliza cimento Portland como aglomerante, seguida de cura ao ar por até 30 dias. A outra linha de pesquisa utiliza adições de CaO e SiO₂ seguida de aquecimento para endurecer as pelotas [51]. Estes processos baseiam-se no desenvolvimento de ligações hidráulicas entre as partículas, isto é, a água é um dos reagentes e o produto baseia-se fundamentalmente em silicatos hidratados. A escolha do tipo e da quantidade de aglomerante a ser introduzida na mistura está diretamente ligada com a resistência a compressão a seco e ao custo adequados ao processo em questão.

A aglomeração a frio é indicada quando o redutor e o material a ser reduzido são misturados formando um composto homogêneo. O óxido de ferro e o carbono reagem a partir de 1116° C, como visto acima, e devido a esta baixa temperatura de início, a reação impede que a sinterização seja feita, uma vez que esta normalmente ocorre acima de 1546° C - sinterização do óxido de ferro.

2.3.1 Pelotização

A pelotização tem por objetivo melhorar algumas das propriedades dos materiais que se encontram na forma de pó fino, facilitando o manuseio e a estocagem, minimizando a geração de poeira, elevando a resistência e diminuindo a taxa de dissolução.

A pelotização é um processo de aglomeração que converte a fração fina e ultrafina gerada no beneficiamento do minério de ferro ou presente nos resíduos e nos aditivos em esferas de tamanhos na faixa de 8 e 16 mm.

A produção de pelotas envolve basicamente três etapas: preparação das matérias-primas, formação das pelotas cruas e processamento térmico. Uma melhor compreensão dos fatores que afetam a formação e a qualidade

das pelotas cruas é de grande importância para produzi-las com a qualidade desejada [52].

- Preparação das Matérias-Primas:

A primeira etapa na manufatura das pelotas consiste na preparação das matérias-primas. Essencialmente, para a obtenção de pelotas com a necessária resistência, as matérias-primas devem possuir uma granulometria fina e uma grande área de superfície específica. Por outro lado, esta característica leva a necessidade de um teor de aglomerante mais elevado para cobrir toda esta área.

A Figura 2.8 apresenta o efeito da superfície específica da matéria-prima sobre a resistência da pelota verde.

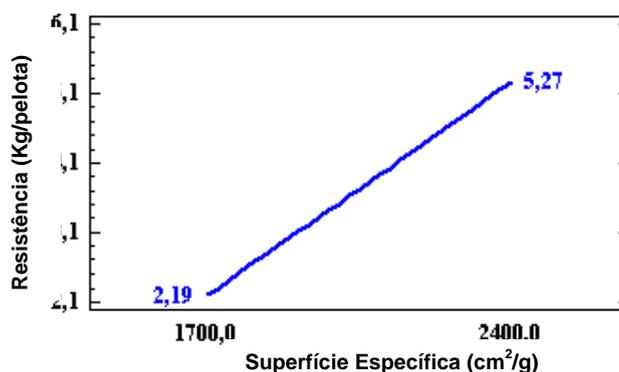


Figura 2.8 Efeito da área superficial das partículas sobre a resistência das pelotas verdes [64].

Dentro da etapa de preparação das matérias-primas, a mistura entre elas é considerada primordial para a obtenção de pelotas com boas propriedades ao final da pelletização e posterior cura. O grau de mistura dos materiais depende do número de constituintes da carga, sua granulometria, umidade, tipo de misturador e tempo de mistura.

Geralmente, a necessidade de uma mistura intensa torna-se muito importante na medida em que se aumenta o número de constituintes da carga

a ser pelletizada. Uma mistura intensa também é essencial quando existem consideráveis diferenças em alguns parâmetros, tais como porcentagem em peso, granulometria e grau de molhamento. Uma distribuição uniforme dos componentes por toda a pelota é tecnologicamente muito importante, na medida em que a uniformidade da distribuição ajuda a desenvolver todas as reações que ocorrem durante o endurecimento da pelota. Isto é particularmente muito importante no processo de aglomeração a frio, visto que as reações neste caso são muito lentas e devem ser desenvolvidas por toda a pelota [52].

- Pelotamento – Formação das Pelotas Cruas:

O pelotamento pode ser descrito como um processo que consiste no rolamento de um pó fino e umedecido numa superfície em movimento de revolução, de forma a produzir partículas esféricas maiores.

Quando a água é adicionada a uma mistura de minério de ferro que tem ar nos seus interstícios, esse ar é gradualmente substituído por esta água. Em maiores concentrações, a água penetra através da área de contato entre as partículas, separando-as. Neste caso tem-se corpos com plasticidade excessiva. A Figura 2.9 mostra tal comportamento.

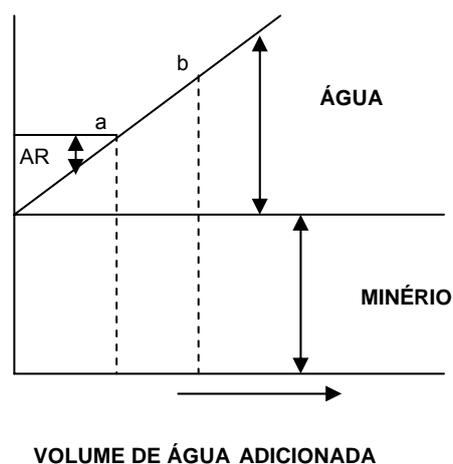


Figura 2.9 Relação de volumes no sistema minério de ferro – água – ar.

No ponto “a”, todo ar foi substituído por água e as pelotas mostram um alto limite de drenagem e uma baixa taxa de deformação. Entre os pontos “a” e “b”, quando avançamos em direção a “b”, o valor limite de drenagem cai e a deformação aumenta. As adições de água acima do ponto “b” provocam a interrupção da área de fluidez do sistema [64]. Quando se aumenta a porcentagem de finos no pellet-feed, as partículas menores começam a ocupar espaços entre as partículas maiores. Tal fato gera pelotas com densidades mais altas e porosidades baixas. A porosidade média de pelotas produzidas com pellet-feed mais grosso, com $1.700 \text{ cm}^2/\text{g}$, é em torno de 38.5 %. Já nas pelotas produzidas com pellet-feed com superfície específica de $2.400 \text{ cm}^2/\text{g}$, a porosidade é reduzida a 33.6 %.

Para pellet-feed com superfície específica de $1.700 \text{ cm}^2/\text{g}$ a aglomeração só foi possível com um teor de umidade acima de 10%. O aumento da saturação dos poros com água reduz a resistência a verde das pelotas. Pelotas com baixa resistência a verde se degradam mais nas etapas subsequentes do processamento. Nas pelotas produzidas com pellet feed com superfície específica de $2.400 \text{ cm}^2/\text{g}$, encontrou-se valores de resistência à verde maiores. A Figura 2.10 apresenta esta relação [65].

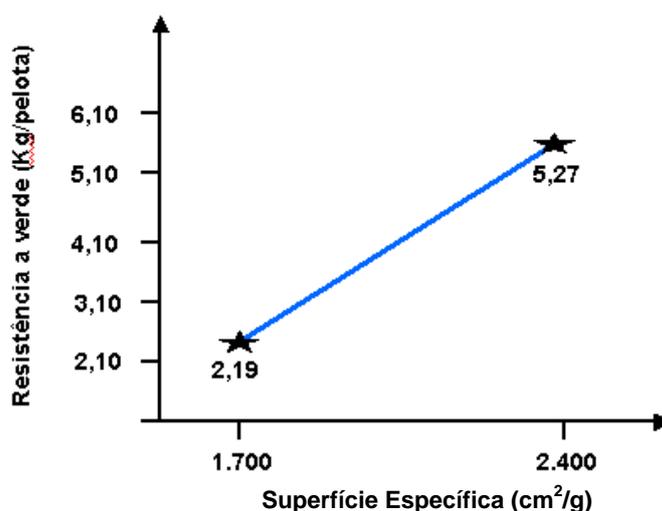


Figura 2.10 Influência da superfície específica sobre a resistência à verde das pelotas de minério de ferro.

De acordo com SASTRY e FUERSTENEAU [53], várias forças atuam conjuntamente na formação da pelota verde. Dentre estas, as forças de interação geradas nas interfaces sólido/líquido e forças interfaciais e capilares devido a presença de fase líquida, são as principais responsáveis pela aglomeração a frio.

As forças que determinam a pressão capilar influenciam na resistência à compressão e na deformação da pelota crua. Daí sua importância no mecanismo de formação das pelotas. Pelo efeito da capilaridade, a água percola, ou seja, penetra através dos vazios, e se aloja nos poros dos grãos dos minérios, preenchendo os vazios intersticiais entre as partículas sólidas e revestindo cada grão. Forma-se, então, um sistema capilar. Na aproximação de dois grãos ocorre o contato das películas aquosas que os revestem, situação em que as extremidades dos capilares atingem a superfície externa da pelota (constituindo poros externos), e a sucção capilar desenvolvida na interface ar/água provoca uma reação de igual intensidade sobre os grãos, mantendo as partículas coesas, conforme apresentado na Figura 2.11 [52-54].

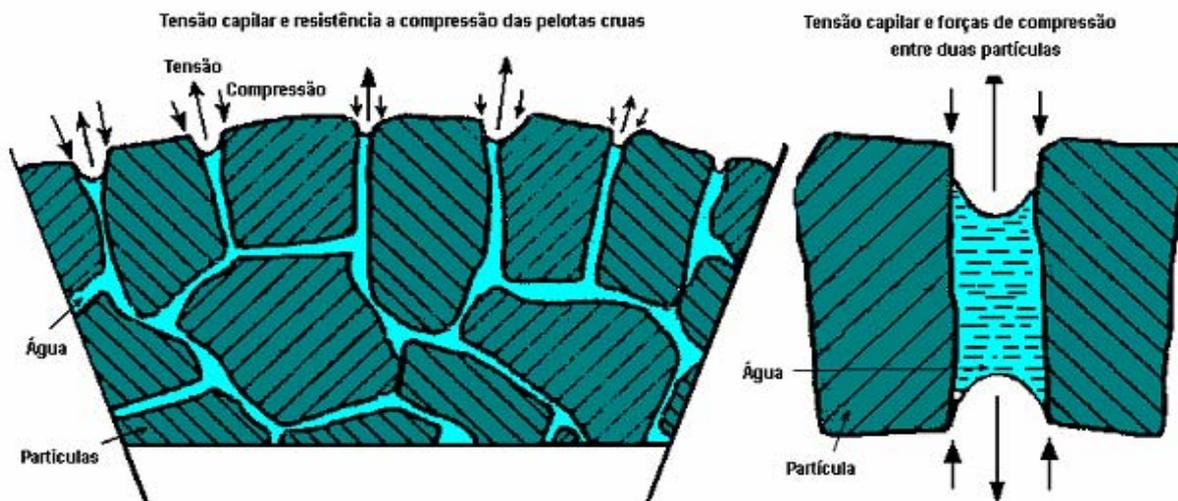


Figura 2.11 Influência das forças de capilaridade nos mecanismos de aglomeração.

Os movimentos relativos entre as partículas favorecem a adesão entre as mesmas, através do aparecimento de diversos pontos de contato entre grãos e de superfícies, nas quais o maior número possível de capilares deve ser formado [55]. Os vários regimes que podem existir em um aglomerado são observados na Figura 2.12.

A – Partículas sólidas cobertas por um filme de água

B - Início da formação das pontes líquidas

C – Formação do aglomerado

D , E, F – Fases da densificação do aglomerado

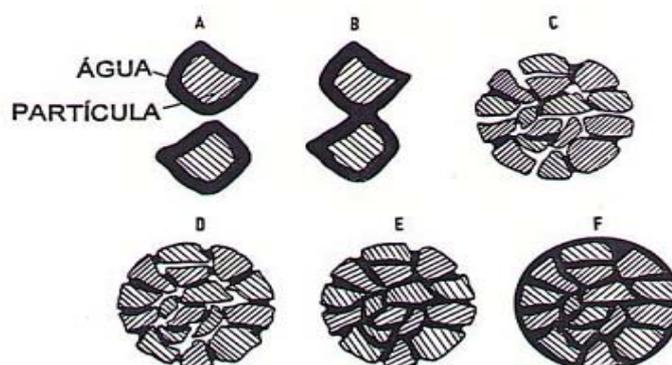


Figura 2.12 Etapas da formação da pelota crua.

O estágio A apresenta as partículas envolvidas por uma película de água. No estágio B elas estão em contato, formando o primeiro capilar. À medida que mais pontos de contato são formados e os aglomerados crescem, os mesmos passam pelos estados pendular (C) e funicular (D), antes de atingirem o estado capilar (E). Para uma quantidade de água além do estado capilar (E), as partículas estão completamente envelopadas e somente a tensão interfacial da superfície convexa de uma gota contínua de líquido unirá as partículas (F) [52].

A mistura inicial é formada de agregados liberados que formarão os núcleos durante os primeiros estágios da aglomeração. A tensão superficial total do sistema, acompanhada pela queda da área interfacial ar-líquido, é a força motriz. A nucleação é mais evidente com partículas menores que 0,045mm.

Como foi proposto por Sastry e Fuersteneau [53], o número e a variação no tamanho das pelotas podem ser atribuídos a três mecanismos:

- a) mecanismos que ocasionam o aumento do tamanho da pelota;
- b) mecanismos que ocasionam a diminuição do tamanho da pelota;
- c) transferência por abrasão.

Os três mecanismos citados acima podem ser visualizados na Figura 2.13.

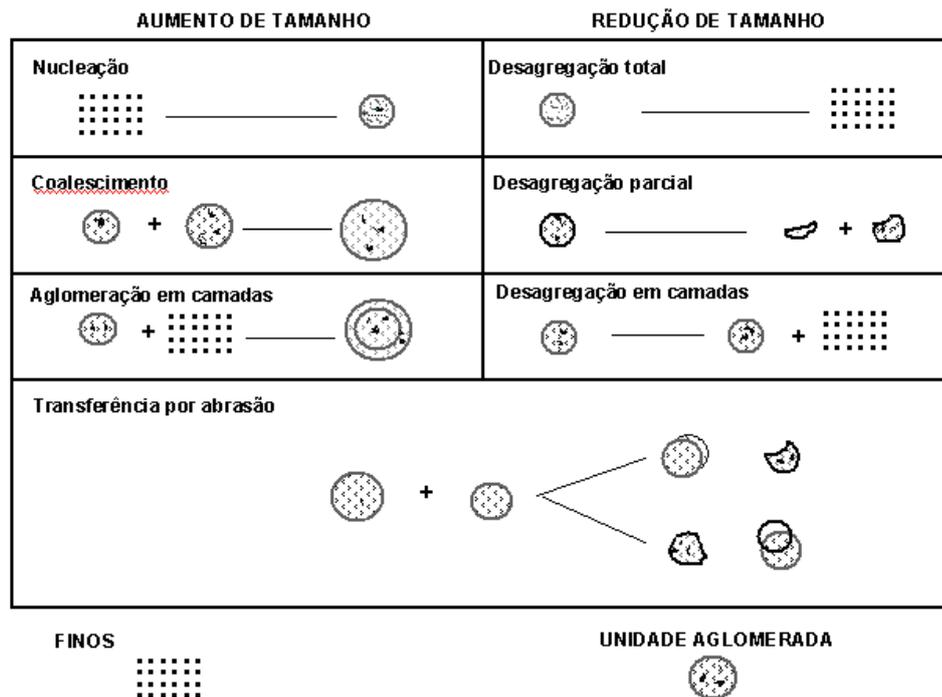


Figura 2.13 Mecanismos de aumento e redução do tamanho das pelotas.

Deve ser mencionado que os mecanismos acima descritos não ocorrem em separado ou num instante qualquer, isto é, a aglomeração durante a pelletização ocorre com a combinação simultânea desses eventos

Desta forma, as principais variáveis que devem ser controladas na pelletização são:

- 1) umidade;
- 2) velocidade de rotação do equipamento utilizado para a aglomeração;

- 3) parâmetros de processo (posição dos raspadores dentro do disco, posição da descarga da alimentação e ângulo do equipamento);
- 4) taxa de alimentação do material no equipamento;
- 5) tamanho e distribuição de tamanho das partículas do material da alimentação (mistura de minérios resíduos e aglomerantes);
- 6) presença de sementes ou micronúcleos.

- Cura a Frio:

No estágio atual de desenvolvimento, a utilização de finos através do processo de pelotização pode ser analisada considerando-se duas classes de pelotas:

- a) pelotas endurecidas em temperatura elevada (pelotas queimadas);
- b) pelotas endurecidas envolvendo mudanças físico-químicas do aglomerante ocorridas em baixas temperaturas (aglomeração a frio).

Como o desenvolvimento deste trabalho se concentra na produção de pelotas aglomeradas a frio, nesta proposta de trabalho atenção será dada a revisar esta tecnologia.

No processo de aglomeração a frio o comportamento do aglomerante é de vital importância, visto que ele determina a seqüência tecnológica inteira a ser empregada na manufatura das pelotas. Os aglomerantes podem ser orgânicos e inorgânicos. Vários tipos de cal, cimento, aglomerantes à base de magnésio, sulfato de ferro, I vários tipos de resinas epóxi, etc., têm sido testados. Contudo, somente alguns destes aglomerantes possuem uma aplicação mais ampla, principalmente em função de seus custos.

Os processos de aglomeração a frio foram desenvolvidos tendo como meta o reaproveitamento dos finos, visando a produção de pelotas convencionais de minério de ferro, como uma alternativa à queima das pelotas. Dentro deste campo, existem as chamadas pelotas auto-redutoras que se diferenciam das convencionais por apresentarem carbono em sua composição.

Além da característica auto-redutora, a pelota também é auto-fundente devido a presença dos aglomerantes (cimento, escória de alto-forno, sílica, cal hidratada, etc.) em quantidades necessárias. Os mesmos princípios de cura encontrados nas pelotas convencionais curadas a frio aplicam-se às pelotas auto-redutoras.

A idéia de se usar um aglomerante hidráulico para a aglomeração de finos de minério de ferro não é nova. O cimento Portland foi utilizado como aditivo para a aglomeração a frio de briquetes de minério de ferro em patentes obtidas há mais de 70 anos [56]. Na aglomeração a frio as pelotas são endurecidas por um processo que envolve mudanças físico-químicas nos constituintes do aglomerante, que ocorrem em baixas temperaturas e na presença de uma umidade suficiente para o bom desenvolvimento das reações de hidratação. Existem vários materiais que podem ser usados como aglomerantes e os mais utilizados são a cal, a sílica, o cimento Portland e a escória de alto-forno. Quanto mais alta a área de superfície específica dos constituintes principais e do aglomerante, maior será a área de contato entre eles, contribuindo para melhorá-lo o desenvolvimento das reações que colaboram para o endurecimento da pelota.

Existem basicamente dois tipos de processos que levam à formação de compostos que ajudam a aumentar a resistência das pelotas aglomeradas a frio [57]:

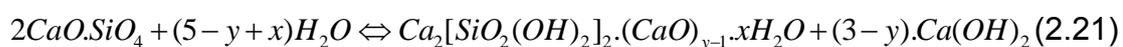
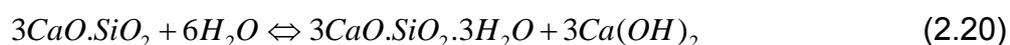
- a) endurecimento devido a formação de carbonatos;
- b) endurecimento devido a formação ou hidratação de silicatos já existentes.

No primeiro caso, o princípio do processo é a mistura de hidróxido de cálcio ou hidróxido de magnésio com as matérias-primas principais e posterior umedecimento da mistura. A mistura umedecida é pelletizada e as pelotas resultantes são secas e então endurecidas pela ação de CO_2 , sendo que quando a cura é efetuada ao ar a atuação do CO_2 é pequena.

O segundo caso pode ser dividido em dois ramos. O primeiro ramo seria baseado nos efeitos de aglomeração exercidos pela cal e sílica, sendo a hidratação dos silicatos acelerada pela aplicação de vapor d'água (podendo ser executada em temperaturas e pressões superiores a 100°C e 1 atm), onde o endurecimento é o resultado da formação de silicatos de cálcio hidratados, dados pela reação:



O segundo ramo baseia-se na utilização do cimento Portland, que é uma mistura de clínquer moído (silicato tricálcico, silicato dicálcico, aluminato tricálcico) e gesso (retardador de pega). A aglomeração se processa em virtude dos aluminatos e silicatos sofrerem hidratação:



Nessas reações os produtos hidratados são menos solúveis que o cimento original. Portanto, na presença de água as reações acima são realmente de dissolução e precipitação, isto é, a saturação da solução pela formação contínua da fase CSH – $2CaO \cdot SiO_2 \cdot 3H_2O$, resulta na sua precipitação sobre as partículas das matérias-primas principais aglomerando-as firmemente.

Ahmed et al. [58] avaliaram o efeito da cal hidratada na produção de pelotas de carepa de laminação. O hidróxido de cálcio reage inicialmente com os constituintes ácidos da ganga, formando uma matriz entre os grãos de óxido de ferro. O $Ca(OH)_2$ tem uma influência positiva sobre a resistência à compressão das pelotas verdes e das queimadas. Este efeito é atribuído a sua capacidade de se dispersar em pequenas partículas na presença de uma umidade média, aumentando o contato entre os grãos.

Para experimentos com teores de Ca(OH)_2 variando entre 1 e 4% e secagem de 100°C a 400°C, as maiores resistências foram alcançadas com 4% de Ca(OH)_2 e a temperatura de 400°C. Para as temperaturas de 100 e 300°C, independente das quatro proporções de Ca(OH)_2 testados, o resultado foi semelhante.

2.4 Produção de Pelotas Auto-Redutoras – Experimentos em Escala Laboratorial

As formulações, as técnicas de produção das pelotas auto-redutoras têm variado bastante. Encontra-se alguma convergência tanto nos ensaios de auto-redução em estado sólido quanto em banho de metal líquido, todos em escala de laboratório.

Çamci, et al. [2] descrevem a produção de ferro esponja a partir de pelotas auto-redutoras ligadas a frio produzidos com os resíduos sólidos gerados na Ereğli Integrated Iron and Steel Works, Erdemir, na Turquia.

A mistura de resíduos foi preparada utilizando-se as proporções de geração na Usina. A Tabela 2.6 apresenta a mistura de resíduos que continha 57,2% de ferro total e 9,7% de carbono.

Tabela 2.6 Mistura de Resíduos (% em peso) preparada na Usina de Erdemir.

Resíduo	% em peso na mistura
CAREPA DE LAMINAÇÃO	40%
LAMA DE ALTO-FORNO	20%
PÓ DE COLETOR DO ALTO-FORNO	15%
LAMA DE ACIARIA	15%
PÓ DE COLETOR DA ACIARIA	5%
CAREPA DE LAMINAÇÃO COM ÓLEO	5%

A carepa de laminação contendo 24,6% de óleo foi previamente aquecida a 400°C para queima total deste óleo. Os agentes redutores

utilizados foram finos de coque e de grafite. O coque tinha 81,22% de carbono fixo, 3,31% de matéria volátil e 15,47% de cinzas. O grafite tinha 98,58% de carbono fixo, 0,29% de matéria volátil e 1,13% de cinzas. O aglomerante utilizado continha 6% de escória de alto-forno e 4% de clínquer. Todos os materiais foram moídos abaixo de 40 μm .

A mistura foi pelletizada com variadas quantidades de redutor e curada por 20 dias. As proporções de redutor utilizadas são apresentadas na Tabela 2.7.

Tabela 2.7 Testes de redução realizados por Çamci [2]

	% PESO	C FIXO/Fe TOTAL	RAZÃO ESTEQUIOMÉTRICA C. CARREGADO/C. NECESSÁRIO
C	-	0,17	0,67
O	5	0,24	0,95
Q	10	0,31	1,23
U	15	0,38	1,51
E	20	0,45	1,80
G	4,1	0,24	0,95
R	8,2	0,31	1,23
A	12,4	0,38	1,51
F	16,5	0,45	1,80
I			
T			
E			

As pelotas foram reduzidas sob condições isotérmicas, numa atmosfera de argônio para se evitar a reoxidação, num forno elétrico rotativo tubular de laboratório, com comprimento de 1130mm, diâmetro interno de 80mm e rotação de 20 e 22 revoluções por minuto. A temperatura variou de 900° a 1100°C e os tempos dos ensaios foram de 5 a 120 minutos. As amostras coletadas durante e ao término dos ensaios foram protegidas da reoxidação e analisadas para determinação da fração de ferro metálico. O grau de redução foi determinado pela equação (2.22).

$$R = \frac{K \% \text{Fe}^r \text{ total} - \% \text{Fe}^i \text{ total} \times 100}{\% \text{Fe}^r \text{ total} \times \% \text{Fe}^i \text{ total}} \quad (2.22)$$

Onde K: razão entre o peso do ferro total e o do oxigênio na mistura de resíduos inicial.

$\%Fe^i$ total: porcentagem de ferro total na mistura inicial

$\%Fe^r$ total: porcentagem de ferro total na massa reduzida

Çamci indica que para se obter um alto grau de metalização, a temperatura tem que ser superior a $1000^{\circ}C$, para que a reação de Boudouard, que é altamente endotérmica, atue como fonte de geração do CO. Com relação ao agente redutor, o coque, com sua maior reatividade na faixa de temperaturas entre $1050^{\circ}C$ - $1100^{\circ}C$, se mostrou mais efetivo que o grafite. Para se obter uma redução de 70% a $1100^{\circ}C$, a relação C fixa / Fe total com o uso do grafite foi de 0,45 e para o coque foi de 0,24.

A adição de carbono acima do estequiométrico acelera a reação de redução e reduz o tempo necessário ao processo. Para ter-se um $R=0,50$, a $1100^{\circ}C$, precisa-se de 38 minutos para uma razão C fixo/ Fe total = 0,24 e 20 minutos quando esta razão sobe para 0,45. Os resultados mostram que para se otimizar o tempo de redução na temperatura de $1100^{\circ}C$, a razão ótima de C fixo / Fe total é de 0,35, isto é, a razão estequiométrica deveria ser 1,4.

Takano et al. [18] descrevem o comportamento de pelotas auto-redutoras produzidas a partir de lamas siderúrgicas. Todas as 16 misturas tiveram como base a lama de aciaria, nas suas frações fina e grossa, conforme apresentado na Tabela 2.8.

Tabela 2.8 Composição das misturas de resíduos ensaiadas por Takano et al.

Formulação	Lama fina de aciaria	Lama grossa de aciaria	Lama fina de alto-forno	Lama grossa alto-forno	Coque	Cimento	ETRAL
P1	65,79	11,61	-	-	12,60	10	-
P2	68,3	12,1	-	-	13,10	6,5	-
P3	69,4	12,3	-	-	13,30	5,0	-
P4	70,1	12,4	-	-	13,50	4,0	-
P5	70,8	12,5	-	-	13,60	3,0	-
P6	84,8	-	-	-	8,70	6,5	-
P7	36,5	12,00	17,00	8,00	20,00	6,5	-
P8	-	60,87	1,73	14,60	16,25	6,5	-
P9	-	50,61	-	-	17,85	6,5	25,04
P10	60,56	7,46	-	-	23,28	6,5	2,20

Os resíduos foram utilizados na granulometria original. O agente redutor utilizado foi a moinha de coque, com 85% de carbono fixo, 13% de cinzas e 2% de matérias voláteis. Foi feita moagem até se atingir 90% do coque com granulometria inferior a 150 μm . O aglomerante utilizado foi o cimento Portland tipo ARI (alta resistência inicial) com granulometria 100% inferior a 0,01mm. A resistência a compressão foi medida após a cura de 28 dias a temperatura ambiente. As pelotas auto-redutoras foram produzidas com diâmetro entre 12 e 18 mm num disco pelletizador Eirich de laboratório. A redução foi feita num forno Lindberg-Blue, sob um fluxo de argônio, utilizando-se os ciclos térmicos listados na Tabela 2.9.

Tabela 2.9 Ciclos térmicos utilizados nos ensaios realizados por Takano.

	A		B		C		D		E		F		G	
	t (min)	T (°C)												
C₁	3	690	1	1190	1	1230	5	1260						
C₂	3	700	1	800	1	900	1	1000	1	1100	1	1200	3	1350

Na resistência a compressão observou-se que com a utilização de 10% de cimento, atingiu-se a 300 N/pelota. Abaixo de 6,5% de cimento há queda na resistência.

Os ciclos térmicos C_1 e C_2 não causaram crepitação e/ou inchamento catastrófico das pelotas. Os ensaios de auto-redução em banho de metal líquido, fusão-redução, foram conduzidos através da adição das pelotas sobre a superfície de um banho de ferro-gusa a 1480°C. Adicionou-se 1000g de pelotas, em 4 etapas de 250g, em 2800g de ferro-gusa. Aguardava-se a redução, fusão e incorporação do material ao banho antes de se proceder a nova adição. Ao fim das adições, o banho foi vazado em lingoteira de ferro fundido, obtendo-se uma massa metálica constituída de ferro com alto teor de carbono e escória. O rendimento metálico da incorporação foi de 96%.

Su et al. [62] conduziram ensaios em escala de laboratório para a reciclagem de pós, lamas e carepas gerados na siderurgia SSAB Tunplat em Lulea, na Suécia. Foram produzidas pelotas aglomeradas a frio com cimento. A granulometria do cimento era de 97% menor que 0,032mm. A granulometria do pó de coletor do alto-forno era de 80% menor que 0,25mm e o teor de carbono de 54%. A lama de aciaria nas frações fina e grossa e a lama de laminação foram utilizados na granulometria original. Após a mistura com 12,5 a 13,5% de água, por 20 minutos, fez-se a pelletização por um período de 20 minutos. Após 24h de cura, as pelotas foram peneiradas e a fração entre 9 e 12,5 mm foi usada nos testes.

Verifica-se que o maior tamanho de partícula da carepa de laminação é o fator preponderante na redução da resistência a frio das pelotas. A mistura ideal foi composta de 20% de lama fina de aciaria, 20% de pó de coletor de alto-forno e zero de carepa de laminação. O teor de lama grossa de aciaria e de cimento foi mantido constante em todos os testes. O teor de ferro total obtido foi de 41,3 e 48,4%.

Estes autores também realizaram testes industriais. Utilizaram estas pelotas como carga dos conversores da Aciaria em 168 corridas. A adição variou de 0,5 a 2,5t por corrida. Não se observou nenhuma perturbação no processo de refino no conversor devido a adição destas pelotas.

Variações destes três experimentos básicos são reportadas por outros autores [3, 4, 11, 44, 46, 62].

Os pontos críticos destes experimentos são o tempo de cura e o teor de ferro total obtido nas pelotas. O tempo de cura, em dias, inviabiliza a reciclagem das grandes quantidades de pós e lamas geradas nas siderúrgicas. O baixo teor de ferro total, e o conseqüente aumento do volume de escória quando comparado com o sinter e as pelotas convencionais, reduzem a atratividade técnica das formulações apresentadas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento deste trabalho foram produzidas pelotas auto-redutoras a partir da lama de alto-forno, carepa de laminação e resíduo da unidade de regeneração de ácido da decapagem. Os teores de aglomerante, redutor e carepa foram variados em nove formulações, objetivando-se uma resistência à compressão adequada às fases de processamento e uma relação $C_{\text{fixo}}/Fe_{\text{total}}$ na faixa de 0,35, conforme otimização determinada por Çamci [2]. As pelotas obtidas foram submetidas a ensaios laboratoriais de secagem e auto-redução no estado sólido e em banho de metal líquido para se definir a formulação mais adequada a cada processo.

Em escala industrial, os testes de auto-redução foram feitos em estado sólido em carros-torpedo e em banho de metal líquido, nos conversores da Aciaria da Companhia Siderúrgica Nacional (CSN), de Volta Redonda, Estado do Rio de Janeiro.

3.1 Materiais

Os resíduos materiais portadores de ferro utilizados no desenvolvimento deste trabalho foram a lama de alto-forno, na forma do concentrado de ferro, a carepa de laminação e o resíduo da unidade de recuperação e ácido da decapagem. O redutor foi o concentrado de carbono obtido da lama de alto-forno. Como aglomerante foi utilizada a cal calcítica fina, gerada no peneiramento da cal granulada para os conversores da Aciaria. Visando-se obter a atratividade econômica do projeto, suprimiu-se a etapa de moagem, à semelhança dos experimentos realizados por Su [62] e Takano [18]. O desafio técnico foi o de se produzir pelotas auto-redutoras com um teor de ferro comparável com aquele das matérias-primas utilizadas como carga dos Alto-Fornos, utilizando-se os resíduos nas suas granulométricas originais.

3.1.1 Caracterização dos Materiais

As matérias-primas utilizadas foram caracterizadas através das análises química e granulométrica, da identificação das fases cristalinas, através de DRX, microscopia eletrônica de varredura e de análises térmicas.

As análises químicas e granulométricas foram realizadas nos laboratórios da CSN, na Usina Presidente Vargas e na Mineração Casa de Pedra, respectivamente. Para identificação das fases cristalinas foi utilizado o raio X Rigaku, modelo DMax 2500PC.

As microscopias foram realizadas no MEV Zeiss, modelo DSM 940 A, com sonda EDX acoplada. As amostras foram embutidas em baquelite.

A análise térmica, DTA e TG, foram realizadas utilizando-se um equipamento Netzsch modelo STA 409C, com cadinho de alumina e gases nitrogênio, numa vazão de 20 ml/minuto, e argônio a uma vazão de 50 ml/minuto. As temperaturas variam de ambiente, a 1250°C, com incrementos de 0,8389°C/minuto (10 K/minuto).

3.1.1.1. Lama de Alto-Forno (LAF)

A análise química da LAF é apresentada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Análise química (% peso) da LAF.

Fe total	CaO	MgO	SiO₂	Al₂O₃	Na₂O	K₂O	Zn	C
41,2	3,5	0,35	8,0	1,44	0,10	0,22	1,53	28

Para a esta análise utilizou-se um espectrofotômetro de absorção atômica, marca GCB, modelo 906AA.

A análise granulométrica de LAF é mostrada na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 Classificação granulométrica da LAF.

MALHA (mm)	MASSA (g)	RETIDO (%)	ACUMULADO (%)
0,15	23,78	9,06	9,06
0,106	13,66	5,21	14,27
0,075	21,82	8,32	22,59
0,053	37,15	14,16	36,75
0,044	8,00	3,05	39,80
0,030	60,11	22,91	62,71
0,024	12,52	4,77	67,48
0,020	15,26	5,82	73,30
0,010	22,15	8,44	81,74
0,007	31,36	11,95	93,69
-0,007	16,56	6,31	100,0

A classificação granulométrica dos materiais utilizados foi feita utilizando-se um peneirador a jato da marca Hosokawa, modelo Micron Air Jet Sieve.

O difratograma de raios X da lama de alto-forno revelou a presença de calcita, hematita, carbono grafítico e magnésio ferrita, conforme apresentado na Figura 3.1. Esta última fase é advinda do sinter, resultante da reação do dolomito com a hematita.

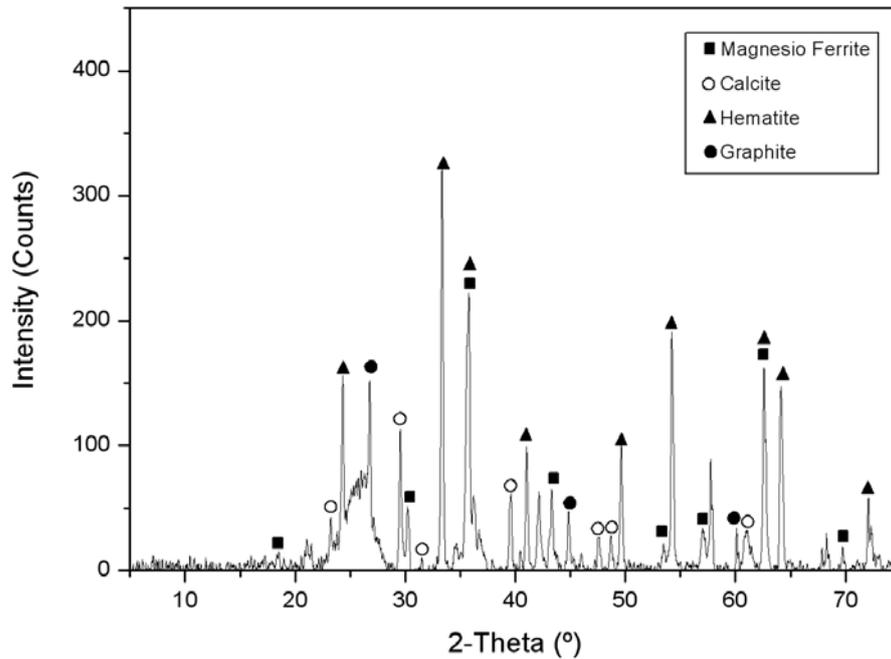


Figura 3.1 Difração de raios X da LAF.

Tanto na difração de raios X, quanto na análise química da lama de alto-forno observa-se a presença de zinco. A reciclagem do zinco em reatores siderúrgicos trás como principais efeitos a nucleação de carga inativa e o trincamento dos refratários pela formação do aluminato de zinco, conforme a reação:



Em adição, a baixa temperatura de ebulição do zinco, apresentada na Tabela 2.3, conjugada com a atmosfera redutora e as altas pressões internas dos grandes Altos-Fornos levam à formação do “ciclo do zinco”. O ZnO é reduzido e o Zn se volatiliza na parte inferior do reator, onde as temperaturas são mais elevadas. Este Zn_g se deposita na parte superior, de menores temperaturas. Tem-se como consequência a formação de incrustações na parede refratária dos fornos, que reduzem a área para o escoamento dos

gases gerados, alterando significativamente a permeabilidade do reator e conseqüentemente reduzindo sua produtividade. Diante deste fato, a reciclagem da LAF “in natura” fica inviabilizada.

Para se resolver este problema, presente em todas as siderúrgicas integradas do mundo, desenvolveu-se um tratamento hidrometalúrgico prévio da LAF, visando à segregação do zinco nela contido. Este beneficiamento viável tanto técnica como economicamente é inédito na siderurgia mundial. Na Usina Presidente Vargas da CSN encontra-se em operação uma planta com capacidade para beneficiar até 10.000t de LAF por mês.

➤ Beneficiamento da Lama de Alto-Forno:

Para se solucionar o problema de contaminantes, particularmente o elevado teor de zinco, a equipe de Reciclagem de Resíduos da CSN, em conjunto com a empresa K&K Tecnologias Industriais, desenvolveu uma rota inédita para o beneficiamento da LAF. Os produtos ora obtidos na planta industrial são três concentrados: de ferro, 50%, de carbono, 25% e misto, 25%.

Para este tratamento hidrometalúrgico, inicialmente se fez a análise dos teores de ferro e zinco em 5 faixas granulométricas distintas, conforme mostrado na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 Variação dos teores de Zinco e Ferro em função da granulometria da LAF.

MALHA (mm)	%Fe	%Zn
0,15	48,01	0,93
0,075	58,57	1,03
0,044	60,47	1,27
0,020	65,46	2,40
-0,020	62,87	2,06

Verifica-se que os teores de zinco e ferro mais elevados se encontram nas frações mais finas. Desta forma, o desenvolvimento do fluxo do processo

de beneficiamento da LAF foi direcionado para remoção do zinco presente nestas frações.

- Descrição do Processo de Beneficiamento da LAF:

No processo de redução do minério de ferro em altos-fornos, um fluxo de ar quente é insuflado pelas ventaneiras a uma vazão $10.000 \text{ Nm}^3/\text{minuto}$, a uma pressão de $4,0 \text{ kg/cm}^2$ (AF#3 da CSN), para prover de oxigênio o processo. Este fluxo gasoso ascendente arrasta as partículas de matérias-primas com granulometria muito fina para a parte superior do reator, que trabalha numa pressão de $2,5 \text{ kg/cm}^2$. Sai do topo uma mistura de gás combustível, com cerca de 35% de monóxido de carbono, e partículas sólidas. Esta mistura gás-sólido é separada no equipamento de controle ambiental. O gás combustível é usado internamente na geração de energia termoelétrica e a lama gerada na etapa de lavagem do gás vai para as bacias de decantação, conforme apresentado na Figura 3.2.

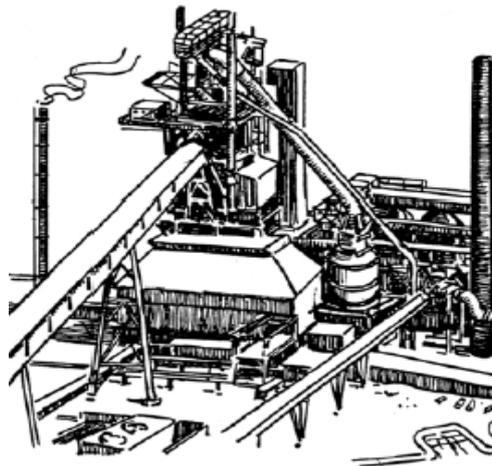


Figura 3.2 Vista do sistema de lavagem de gases de um Alto – Forno.

O processo de beneficiamento da LAF tem início com os processos de neutralização e coagulação. Os sólidos suspensos são partículas insolúveis na água. Elas têm velocidades de sedimentação tão reduzidas que inviabilizam

sua decantação natural ao longo do tempo. Aliado a isso, a maioria destas partículas apresentam sua superfície carregada eletricamente, proveniente da adsorção de íons (principalmente hidroxilas) presentes na água. A presença de cargas elétricas aumenta a repulsão entre as partículas, dificultando a aglomeração e formação de agregados maiores e de mais fácil sedimentação. O fenômeno de neutralização consiste exatamente na eliminação dessas cargas eletrostáticas superficiais.

A neutralização da LAF é feita com sulfato de alumínio $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. O cátion Al^{+3} neutraliza as cargas elétricas das partículas suspensas e dos hidróxidos metálicos. Ao absorverem os particulados gera-se uma floculação parcial.

A coagulação está intimamente relacionada ao fenômeno de neutralização. Esta etapa consiste na aproximação das partículas para que elas se tornem maiores.

Na etapa de floculação, tem-se o crescimento de flocos. Aqui a velocidade da água na bacia de decantação deve ser suficientemente baixa para promover o contato entre os coágulos, sem quebrá-los.

A fase final é a sedimentação. Os flocos com seu tamanho relativamente aumentado, tendem a decantar. Quanto maior a velocidade de decantação, menor será o tempo de residência requerido para a LAF na bacia. Na sua grande maioria, a utilização exclusiva de coagulantes/floculantes inorgânicos não permite a formação de flocos suficientemente densos, determinantes para a obtenção de uma taxa de sedimentação satisfatória. Nestes casos, a utilização de auxiliares de floculação, conhecidos como polieletrólitos é recomendada. O aditivo forma pontes entre as partículas coaguladas e a cadeia do polímero, gerando flocos de maior diâmetro [66].

No tratamento da LAF o defloculante utilizado é o poliacrilato de sódio, na dosagem de 1,0 ppm [67].

A Figura 3.3 apresenta um modelo esquemático dos processos de coagulação e floculação acima descritos.

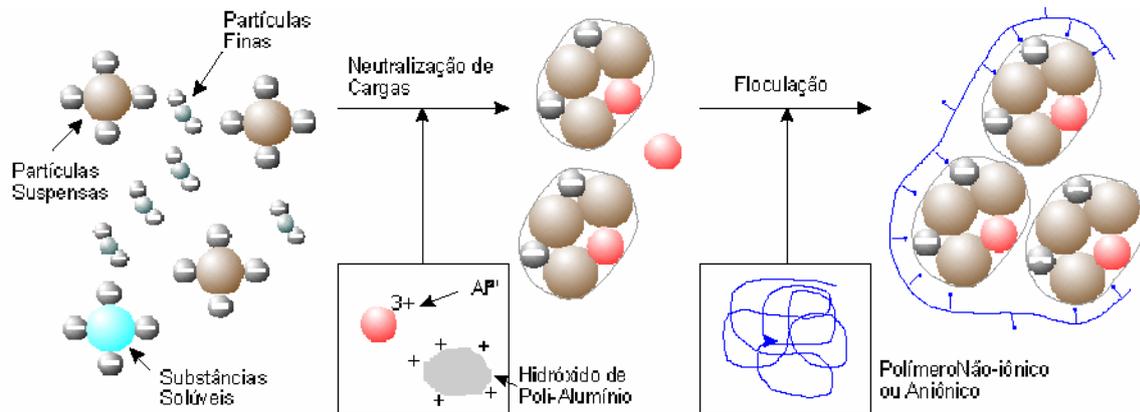


Figura 3.3 Modelo esquemático dos processos de coagulação e floculação [66].

Depois da etapa de sedimentação, procede-se a retirada da lama do fundo da bacia de decantação do Alto-Forno com um guindaste do tipo “crane shell” e o carregamento dos vagões ferroviários, que a levarão para a área de desaguamento, conforme apresentado na Figura 3.4.



Figura 3.4 Captação da Lama de Alto-Forno sedimentada no fundo da bacia.

A LAF é então estocada numa área ambientalmente adequada no interior da Usina para o desaguamento. Esta área é pavimentada e o efluente de drenagem é tratado na estação de Tratamento dos Efluentes do Pátio de Matérias-Primas.

Após um período de uma semana, com uma umidade média de 15%, é feita a recuperação e transferência para a planta de beneficiamento conforme apresentado na Figura 3.5.



Figura 3.5 Recuperação e transferência da LAF da área de desaguamento para a planta de beneficiamento.

O processo de beneficiamento da LAF pode ser representado esquematicamente através da Figura 3.6.

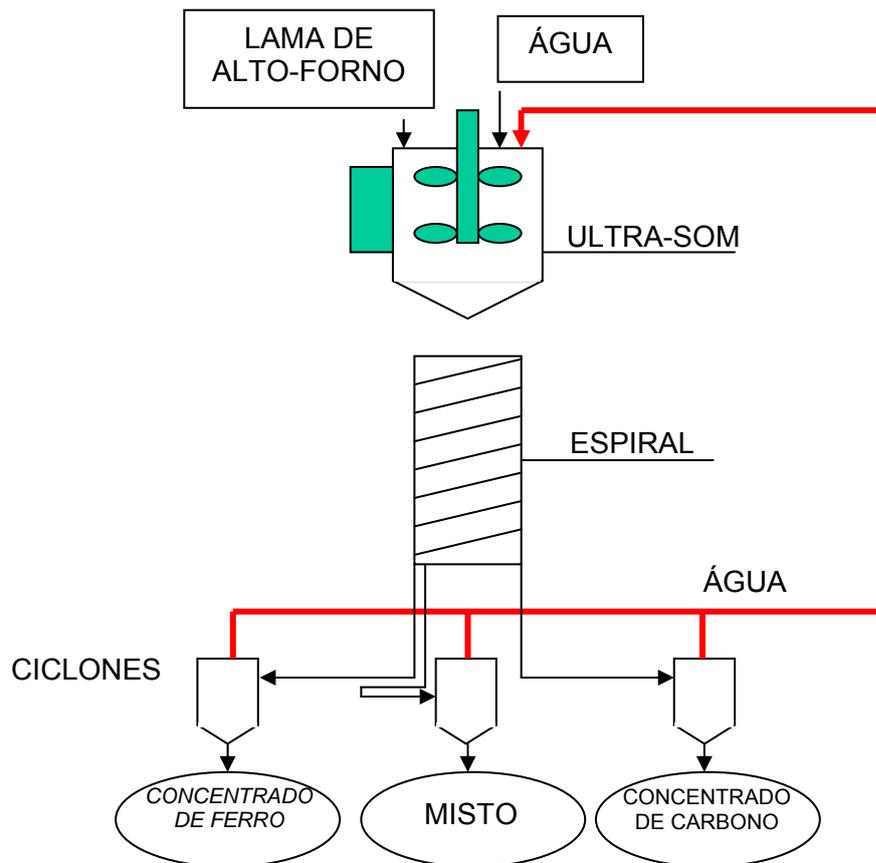


Figura 3.6 Representação esquemática do fluxo de beneficiamento da LAF.

A vista longitudinal ilustrativa da planta de beneficiamento da LAF é apresentada na Figura 3.7.

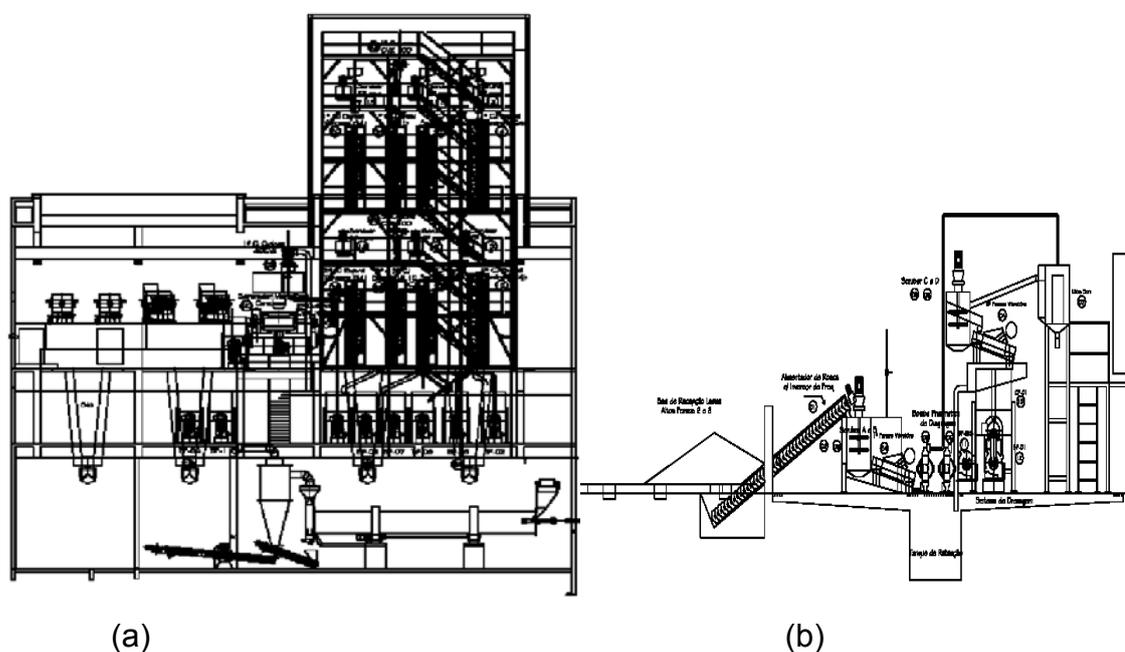


Figura 3.7 Vista longitudinal da planta de beneficiamento da LAF: (a) sistema de abastecimento e (b) sistema de beneficiamento.

A alimentação da planta é feita através de um silo posicionado abaixo do nível do piso dotado com alimentador de rosca, para facilitar a extração do material. Do silo, a LAF passa por uma peneira vibratória, é pesada e, em seguida, é levada para um tanque com agitação mecânica (scrubber) e com um sistema de geradores de ultra-som de alta potência.

Estes geradores de ultra-som atuando simultaneamente, geram ondas que se somam, provocando efeitos de cavitação e efeitos mecânico-vibratório, que atuam de forma diferenciada em cada substância. Portanto, cada constituinte da LAF terá uma vibração diferenciada. Devido às propriedades físico-químicas distintas, haverá a dissociação e a limpeza das partículas. A Figura 3.8 mostra esquematicamente o mecanismo de atuação do ultra-som na LAF.

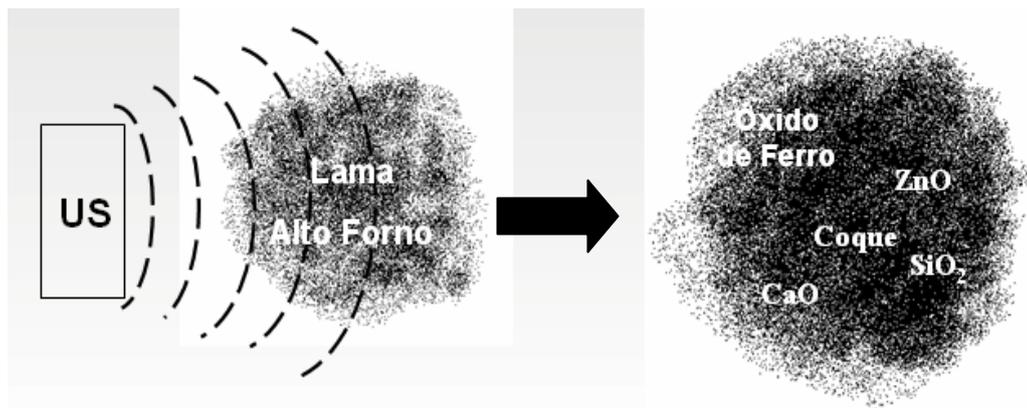


Figura 3.8 Dissociação da LAF pelas ondas de ultra-som.

Inicia-se a fase de preparação da polpa. No primeiro estágio, adiciona-se água com o objetivo de se formar uma polpa homogênea, com uma porcentagem de sólidos entre 15 e 35%. Esta polpa é novamente disposta em uma peneira vibratória, onde mais água é adicionada para a retirada de fragmentos consolidados ou corpos estranhos maiores que 2mm.

No estágio complementar faz-se nova adição de água. A polpa agora é bombeada para um condicionador com agitação mecânica, onde é feita a correção do pH, quando necessário, e é adicionado o agente dispersante. Este dispersante tem por objetivo quebrar as cadeias poliméricas formadas na etapa de floculação, isto é, desagregar os grumos formados pela ação do floculante. O dispersante mais utilizado é o hexametáfosfato de sódio. Hoje, por questões econômicas, utiliza-se uma mistura de óleo diesel e óleo vegetal – óleo de pinho, na taxa de 60 ml/ minuto.

A Figura 3.9 apresenta fotografias do tanque de condicionamento e os distribuidores que alimentam as espirais.



Figura 3.9 Equipamentos de condicionamento e distribuição da polpa para as espirais.

Com a polpa livre de fragmentos e devidamente condicionada é feito novo bombeamento, com uma segunda bomba, para um conjunto de três níveis de espirais concentradoras primárias, um sobreposto ao outro. Há um condicionador entre cada nível de espirais. Estas espirais proporcionam a separação dos constituintes por diferença de densidade, conforme a Figura 3.10.

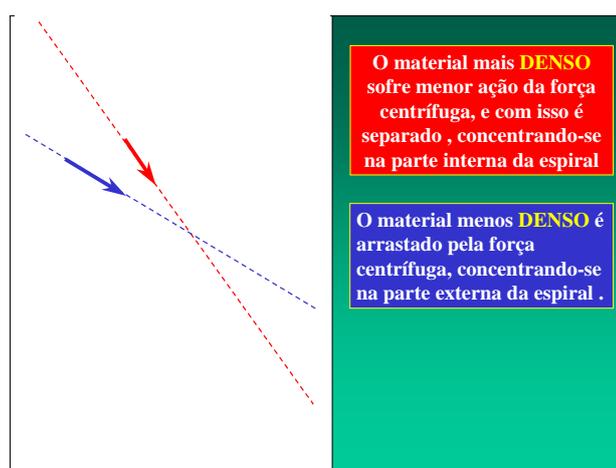


Figura 3.10 Processo de concentração gravimétrica com espirais.

Tem-se a concentração dos minerais mais pesados como os óxidos de ferro e outros componentes com ferro e também daqueles menos densos como a sílica, o calcário, o carbono e óxido de zinco. A concentração ocorre gradativamente, em cada um destes níveis. A polpa menos densa, antes de passar para a espiral do nível inferior, é novamente condicionada através de uma outra adição de aditivos e por uma agitação mecânica. A Figura 3.11 apresenta uma representação esquemática da separação gravimétrica da LAF.

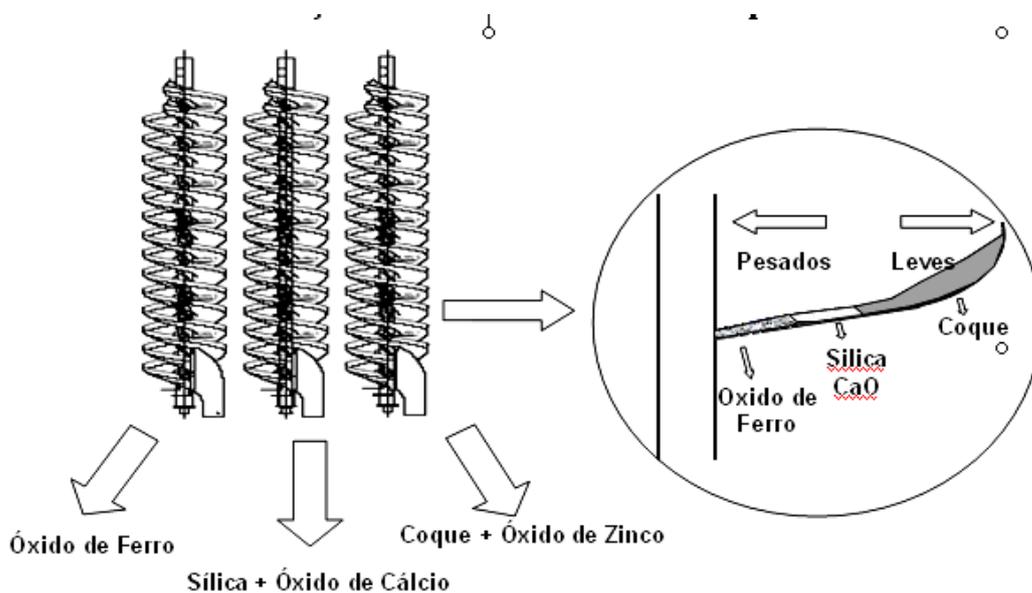


Figura 3.11 Concentração gravimétrica dos constituintes da LAF.

Os minerais mais pesados, que formam concentrado, como os óxidos de ferro e outros componentes com ferro, são novamente bombeados através de uma terceira bomba para dois conjuntos de ciclones, visando aumentar a porcentagem de sólidos. A parte que fica em baixo destes ciclones, “under flow”, alimenta um secador rotativo. O produto obtido é o concentrado de ferro. A Figura 3.12 apresenta as fotografias do forno secador do concentrado de ferro e da base dos silos de produtos.



Figura 3.12 Forno rotativo para secagem do concentrado de ferro (A) e saída dos três silos de produtos (B).

Os mistos são novamente bombeados através de uma quarta bomba, para um segundo conjunto com dois níveis de espirais secundárias, uma sobreposta a outra, onde é promovida a concentração dos minerais mais pesados ainda presentes e dos demais componentes menos densos como a sílica, o calcáreo, o carbono e os óxidos de zinco, gradativamente em cada nível. A polpa menos densa, antes de passar em cada nível de espiral é novamente condicionada, através de uma nova adição de aditivos e de uma agitação mecânica. A Figura 3.13 mostra a fotografia do conjunto de espirais e da saída de uma espiral concentradora da planta de beneficiamento da LAF.



Figura 3.13 Conjunto de espirais e calha coletora dos produtos da concentração gravimétrica.

Os mistos resultantes das espirais secundárias são recirculados neste mesmo conjunto de espirais concentradoras.

Os mistos e leves resultantes das espirais primárias e secundárias, contendo sílica, óxido de cálcio e compostos de carbono são bombeados, através de uma quinta bomba, para um terceiro conjunto com dois níveis de espirais terciárias, uma sobreposta a outra. Este conjunto foi projetado exclusivamente para a separação de minerais com densidade baixa e com granulometria fina. Com ele se consegue uma separação efetiva, por diferença de densidade, dos minerais de sílica e óxido de cálcio dos minerais de carbono e zinco.

A polpa contendo sílica e óxido de cálcio é bombeada através de uma sexta bomba, para os conjuntos de hidrociclone. O “under flow” do ciclone é coletado num silo. Este é o concentrado misto.

A parte que transborda do ciclone, “over flow”, é bombeada através de uma sétima bomba para o espessador. A fração mais leve, contendo basicamente o coque, é bombeada através de uma oitava bomba, para um outro conjunto de hidrociclones.

O “over flow” deste outro conjunto de hidrociclones, contendo coque com um teor maior de zinco, é bombeado através de uma nona bomba para um segundo conjunto de ciclones. O “over flow” do conjunto de ciclones, contendo coque com alto teor de zinco, é desaguado em filtro prensa, gerando uma torta

prensada com coque e alto teor de zinco. No estágio atual do beneficiamento da LAF, esta fração está sendo acrescida ao concentrado misto. Todavia, a crescente evolução do preço do zinco no mercado sinaliza que a recuperação deste metal deverá ser objeto de próximas pesquisas.

Os “under flows” dos conjuntos de ciclones são bombeados, através de uma décima bomba, para um separador magnético. Este equipamento é constituído por ímãs de terras raras, tem intensidade magnética regulável e é adequado a umidade existente. Sua função é retirar as partículas de óxido de ferro ou outros componentes contendo ferro. Com ele tem-se a separação de minerais magnéticos - óxidos de ferro, dos minerais não magnéticos - coque.

A fração não magnética, rica em carbono e isenta de óxido de ferro, é destinada a uma célula de flotação de ar dissolvido. Nesta célula são feitas as adições de agentes espumantes e aditivos. Estes agentes permitem a flotação do coque e a depressão dos minerais de sílica, do óxido de cálcio e do óxido de zinco. O material flotado é a base para a obtenção do concentrado de carbono. Este material é destinado aos filtros prensa para se gerar uma torta prensada de coque com baixo zinco. O produto final obtido é o concentrado de carbono.

A Figura 3.14 apresenta fotografias dos hidrociclones, separador magnético e filtros-prensa quando da partida da planta.



Figura 3.14 Vista da do conjunto de hidrociclones, separador magnético e dos filtros-prensa.

Os concentrados obtidos na planta de beneficiamento têm as especificações mínimas apresentadas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 Especificações dos produtos obtidos na planta de beneficiamento da LAF.

	Concentrado de Ferro	Concentrado de Carbono	Misto
Rendimento Mássico (%)	$\geq 50,0$	$\geq 15,0$	
Fe total (%)	$\geq 60,0$		
C fixo (%)		$\geq 65,0$	
Zinco (%)	$\leq 0,18$	$\leq 0,15$	
Umidade (%)	$\leq 5,0$	$\leq 15,0$	$\leq 15,0$

➤ Concentrado de Ferro

A análise química do concentrado de ferro obtido no pré-tratamento da LAF é apresentada na Tabela 3.15.

Tabela 3.5 Análise Química dos concentrados de ferro obtido a partir da LAF.

	Fe total	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Zn	C	Umidade
Concentrado de Fe	56,3	1,1	0,6	2,2	0,9	0,04	0,09	0,11	2	3,5

Observa-se uma redução acentuada no teor de zinco, tornando-o adequado à reciclagem em Altos-Fornos e em outros reatores siderúrgicos. No caso do AF#3 da CSN, considerando a contribuição das demais matérias-primas, o balanço de massa indica que o teor máximo de zinco permissível no concentrado de ferro deverá ser de 0,15%.

A Tabela 3.6 apresenta a distribuição granulométrica do concentrado de ferro.

Tabela 3.6 Distribuição granulométrica do concentrado de ferro.

CONCENTRADO DE FERRO			
Malha (mm)	Massa(g)	Retida(%)	Acum.(%)
0,15	12,59	4,90	4,90
0,106	13,83	5,39	10,29
0,075	31,95	12,44	22,74
0,053	61,76	24,06	46,79
0,044	6,06	2,36	49,15
0,030	73,17	28,50	77,65
0,024	24,67	9,61	87,26
0,020	13,68	5,33	92,59
0,010	6,99	2,72	95,31
0,007	1,83	0,71	96,02
-0,007	10,21	3,98	100,0
Alimentação: 256,73 g			

Nestes resultados observa-se que o concentrado de ferro obtido a partir da LAF apresenta uma granulometria muito fina. Ele tem cerca de 50% menor que 0,044 mm, o que o torna adequado ao processo de pelotização [52].

A Figura 3.15 ilustra o resultado da análise térmica – ATD e ATG do concentrado de ferro.

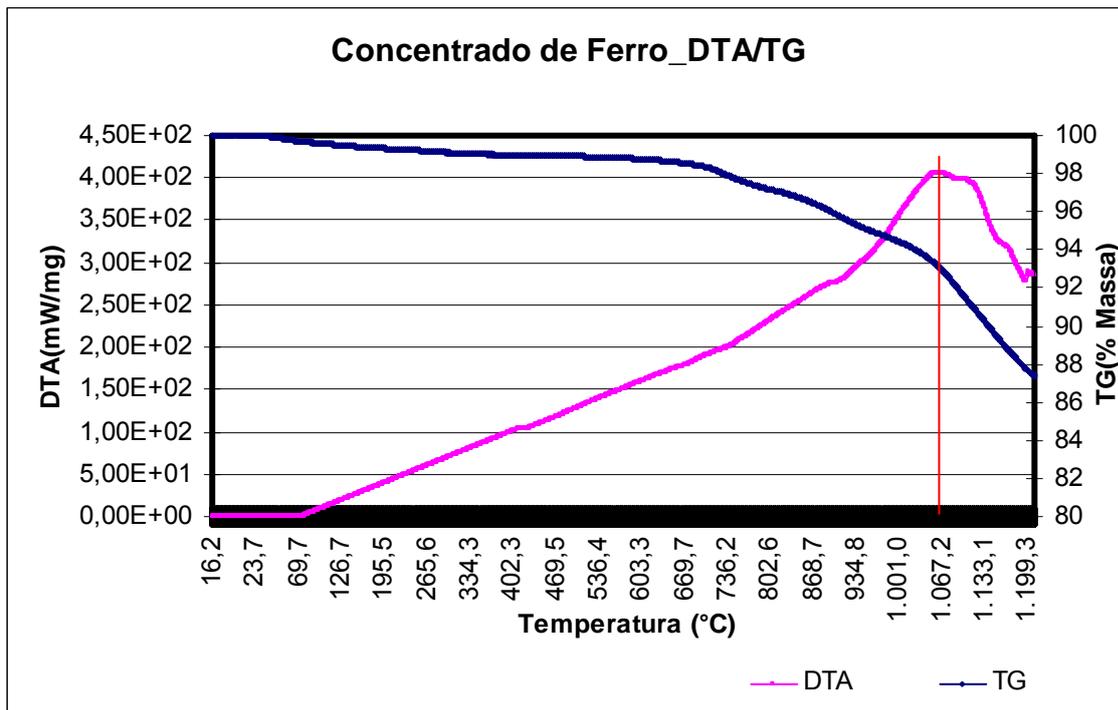
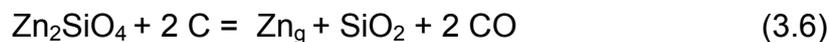


Figura 3.15 Curvas de DTA e TG do concentrado de ferro – atmosfera: Ar 70%/N₂ 30%; velocidade de varredura: 0,8389 °C/min (10 K/min).

Observa-se que o desprendimento de calor tem seu máximo na temperatura de 1070°C, conforme destacado pela linha vermelha, com 109 minutos de ensaio. Estes dados sinalizam as reações exotérmicas de redução direta e indireta da hematita, (3.2) e (2.1). Pode-se inferir que com o teor de carbono presente, 2%, não há evolução do processo de redução indireta, uma vez que não há evento endotérmico, característico da reação de Boudouard. O aumento da temperatura também pode ter a contribuição das reações de formação dos silicatos de sódio e potássio e do silicato de cálcio, conforme as reações (3.3) a (3.5). Uma outra contribuição exotérmica é a volatilização do zinco, conforme a reação (3.6).



A perda de massa, pode ser atribuída ao desprendimento da umidade, a redução do óxido de ferro, a oxidação do carbono, formando CO e CO₂, e a volatilização do zinco.



Os dados termodinâmicos destas reações encontram-se no Anexo A.

Na Figura 3.16 é mostrado o difratograma de raios X de concentrado de ferro.

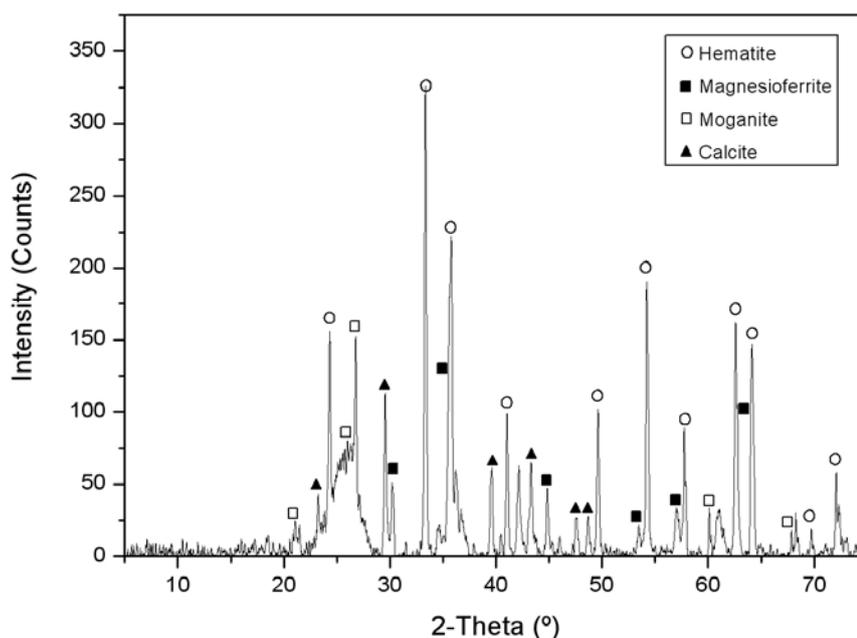


Figura 3.16 Difratograma de raios X do concentrado de ferro.

O difratograma revela que as fases cristalinas presentes no concentrado de ferro são hematita, magnésio ferrita, moganita e a calcita. A moganita é uma variedade polimórfica do quartzo. Ela tem a mesma composição química, SiO₂, e diferente estrutura cristalina - monoclínica.

Este resultado está coerente com aquele obtido para a LAF, apresentado na Figura 3.1.

Os dados dos ajustes computacionais mostram que do total de ferro existente na amostra, 54% está presente na hematita, 24% na magnetita, 16% na wustita e 6% não identificado.

3.1.2 Resíduo da Unidade de Recuperação de Ácido da Decapagem (Ura)

As análises química e granulométrica da URA são apresentadas na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 Análises química e granulométrica da URA.

Fe total	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Zn	Granulometria
63,6	0,122	0,029	0,73	0,165	0,002	0,031	0,011	100%<0,044mm

Observa-se que este resíduo tem um teor de ferro total mais elevado que aquele do concentrado de ferro e uma granulometria ainda mais fina e baixo teor de contaminantes. Estas características indicam que a URA é um resíduo extremamente interessante para se obter uma resistência mais elevada na pelota verde [65] e elevação do teor de ferro total da pelota.

Na Figura 3.17 se ilustra a análise térmica da URA.

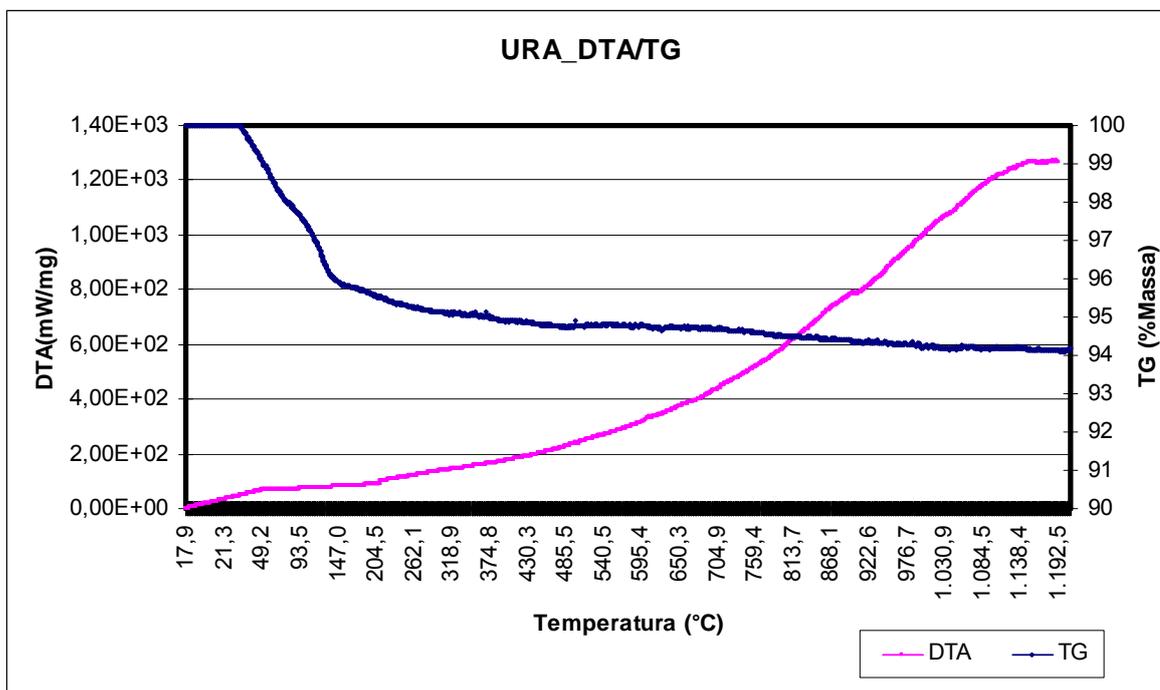


Figura 3.17 Curvas de DTA e TG da URA – atmosfera: Ar 70%/ N₂ 30%; velocidade de varredura: 0,8389 °C/min (10 K/min).

O resultado da análise revela que não ocorrem reações exotérmicas ou endotérmicas perceptíveis quando do aquecimento da URA, dentro das temperaturas do ensaio. A perda de massa em torno de 100°C pode ser atribuída a eliminação da umidade presente na amostra.

A difração de raios X deste material é apresentada na Figura 3.18.

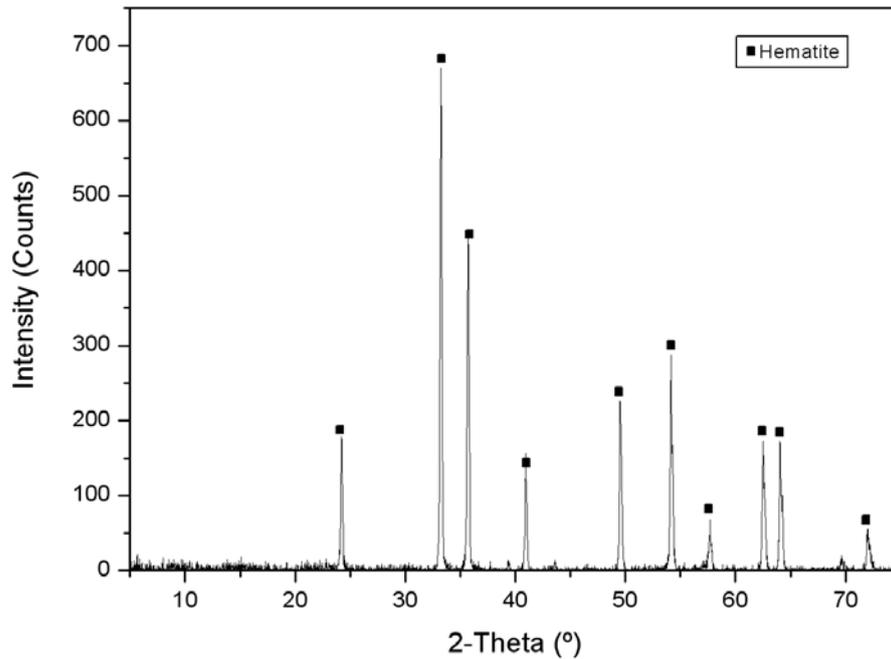


Figura 3.18 Espectro de raios-X da URA.

A difração de raios-X revela que a URA tem a hematita como fase cristalina predominante. Esta característica, associada a grandes variações volumétricas quando da transformação para magnetita, contribui para um aumento da velocidade de redução das pelotas [30].

3.1.3 Carepa de Laminação

A carepa é constituída por óxidos de ferro gerados na superfície das placas quando estas são reaquecidas nos fornos, com o objetivo de se austenitizar o aço, e propiciar a laminação a quente, conforme mostrado na Figura 3.19. A carepa formada nos fornos e removida pelos jatos de água na entrada do processo de desbaste tem morfologia o *p* tem o formato e plaquetas e representam 90% da geração. Aquela formada sobre a tira, entre o processo de desbaste e a laminação de acabamento se apresenta na forma de partículas

finas. A geração deste resíduo é, em média, equivalente a 1,00% do peso total de placas enforçadas. Para o caso da CSN, que tem um processamento mensal de 440,0 kt , tem-se uma geração superior a 50,0 kt de carepa por ano.



Figura 3.19 Formação da carepa primária na superfície das placas submetidas ao reaquecimento.

A análise química de carepa já submetida a um peneiramento é apresentada na Tabela 3.8.

Tabela 3.8 Análise química da carepa de laminação.

Fetotal	FeO	Fe₂O₃	Fe°	SiO₂	Al₂O₃	CaO	MgO	C	Zn
71,8	65,7	32,4	0,27	0,39	0,13	0,23	0,024	1,67	0,060

Observa-se um teor de ferro bastante elevado e baixíssimos teores de contaminantes, o que torna este resíduo bastante adequado para se aumentar o teor de ferro total da pelota a ser produzida. A presença de carbono pode ser atribuída ao óleo e graxa utilizados nos equipamentos e no processo.

A análise granulométrica da carepa utilizada no desenvolvimento deste trabalho é apresentada na Tabela 3.9.

Tabela 3.9 Análise granulométrica da carepa de laminação.

GRANULOMETRIA >(mm)	>6,35	>3,15	>1,00	>0,30	>0,15	<0,15
RETIDO %	6,45	13,33	30,20	23,39	14,63	12,00

A granulometria é bastante grossa, quando comparada com o concentrado de ferro e a URA. Tal característica limita a sua utilização na condição pré-estabelecida: sem moagem.

A Figura 3.20 ilustra a análise térmica da carepa. Observa-se pequenos eventos endotérmicos e exotérmicos, acompanhados de uma acentuada perda de massa, na faixa de temperaturas entre 900°C e 1100°C, conforme destacado. Este comportamento sinaliza a ocorrência da gaseificação do carbono, segundo a reação endotérmica de Boudouard, (2.4), e liberação de calor nas reações de oxi-redução dos óxidos de ferro, (2.1) a (2.3) e (3.2), até a extinção total do teor de carbono presente.

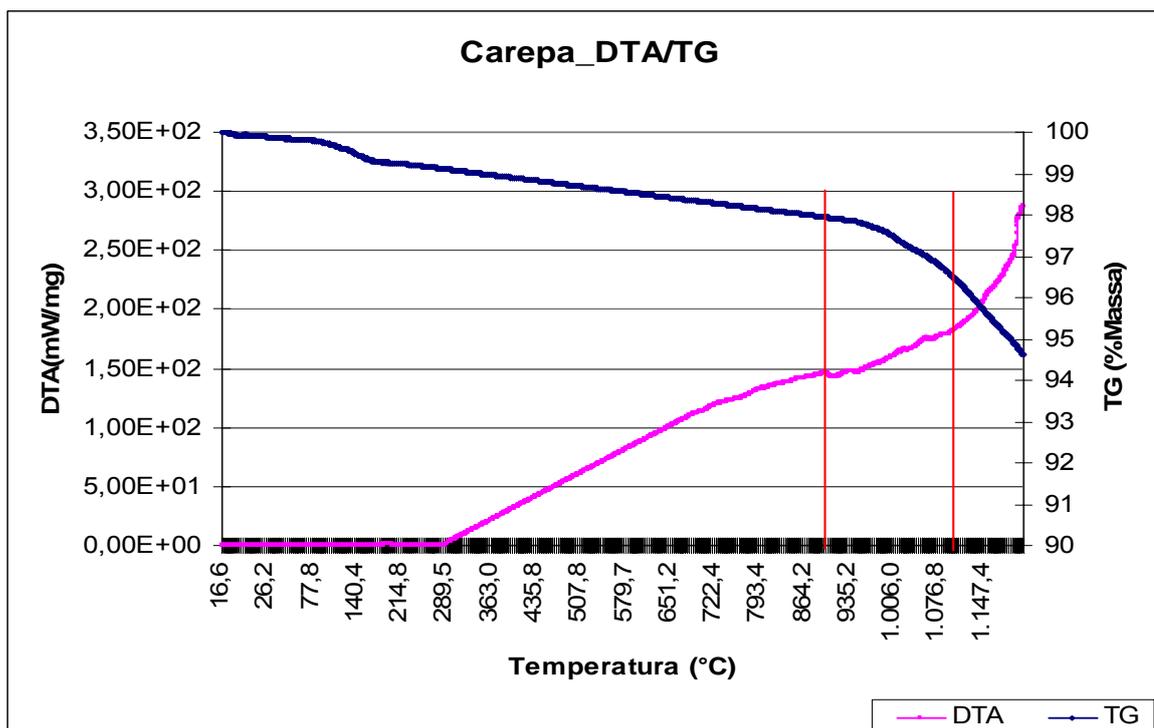


Figura 3.20 Curvas de DTA e TG da Carepa – atmosfera: Ar 70%/ N₂ 30%; velocidade de varredura: 0,8389 °C/min (10 K/min).

No difratograma da carepa, apresentado na Figura 3.21, verificou-se a presença do óxido de ferro nos seus três níveis de oxidação: hematita – Fe₂O₃, Magnetita – Fe₃O₄ e Wustita – FeO.

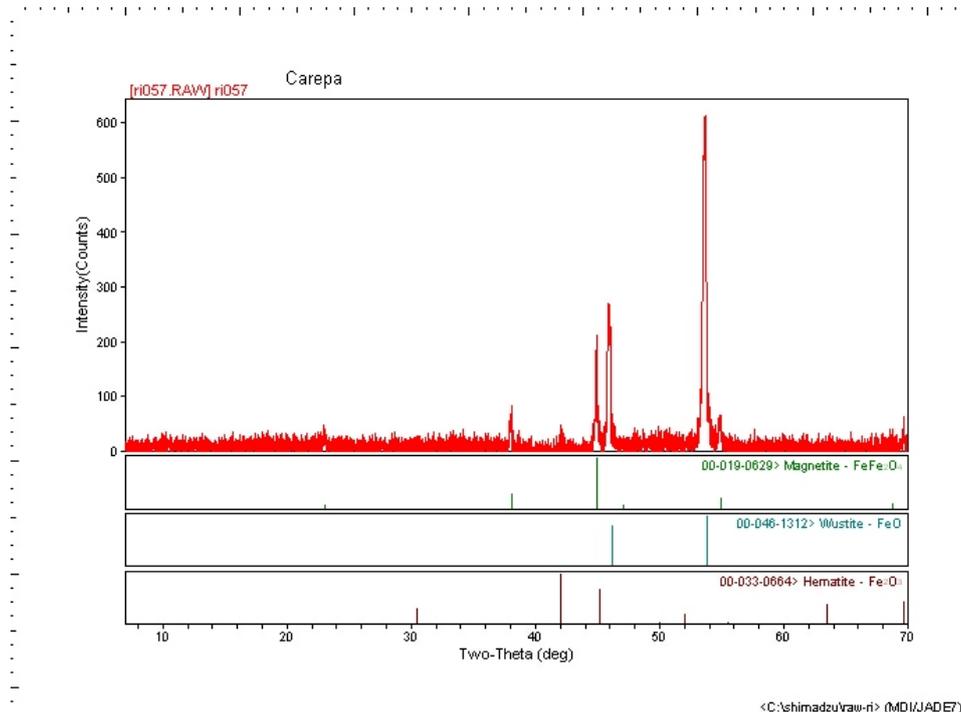


Figura 3.21 Difratoograma de raios-X da carepa de laminação.

Apesar do resfriamento brusco que estes óxidos sofrem quando da descamação da placa com água, antes da entrada nos laminadores de desbaste, não foi verificada a presença de maghemita, como se poderia esperar [5]. Para elucidar este fato, complementarmente se fez a análise através da espectroscopia Mössbauer.

- Espectroscopia de Mössbauer:

A espectroscopia de Mössbauer consiste na identificação de espécies químicas usando a [radiação](#) γ . Nesta técnica, uma amostra sólida é exposta a radiação γ e um detector mede a intensidade da radiação [transmitida](#) através da amostra. A técnica envolve a emissão e a absorção ressonante de raios gama pelos núcleos de alguns elementos. Essencialmente, o processo ressonante consiste na emissão de radiação γ por um núcleo excitado e na absorção dessa radiação por um outro núcleo idêntico, sem perda de energia pelo recuo dos núcleos. Para tanto, o emissor ou o absorvedor tem que estar

incorporados a uma matriz sólida. Para compensar eventuais diferenças de energias ou desdobramentos das linhas devido às interações quadrupolares ou magnéticas dos núcleos, o emissor é colocado em movimento oscilatório longitudinal para que a radiação γ seja emitida com um intervalo de energia modulado.

No [espectro](#) resultante, a intensidade dos raios gama é representada graficamente em função da [velocidade](#) da fonte. Nas velocidades correspondentes aos níveis de energia [ressonantes](#) da amostra, parte dos raios gama é absorvida, resultando numa quebra da intensidade medida e uma correspondente depressão no espectro (picos). O número, a posição e a intensidade dos picos fornecem informações sobre o ambiente químico dos [núcleos](#) que absorvem a radiação γ . Esta informação pode ser utilizada para a caracterização dos diferentes estados de oxidação, detecção de óxidos com diferentes tamanhos de partículas e das quantidades relativas de cada estado ou fase estrutural da amostra.

Para ocorrer a absorção de radiação gama e o efeito Mössbauer ocorrer, a radiação deve ter a energia apropriada para as transições nucleares dos átomos a serem analisados. A energia da radiação deve também ser relativamente baixa, do contrário, o sistema terá uma pequena fração livre de retrocesso, um fenômeno que resulta numa fraca razão sinal/ruído. Apenas alguns [isótopos](#) preenchem estes requisitos. Desta forma, a espectroscopia de Mössbauer pode ser aplicada somente a um pequeno grupo de átomos, tais como: ^{57}Fe , ^{129}I , ^{119}Sn , e ^{121}Sb .

O isótopo ^{57}Fe é o mais bem estudado. Neste caso, a radiação gama provém de uma fonte de ^{57}Co em [decaimento radioativo](#). Este decai para um estado excitado de ^{57}Fe , que por sua vez decai para o estado fundamental de ^{57}Fe . É esta última transição a utilizada neste tipo de espectroscopia, com energia igual a 14,4 keV. Toda a amostra contendo ferro tem na sua composição cerca de 2.2% de ^{57}Fe . O isótopo mais comum do Fe é o ^{56}Fe . Assim, qualquer amostra contendo ferro na sua composição é passível de análise por espectroscopia de Mössbauer. No entanto, e devido a esta baixa percentagem, é necessário acumular várias medições na mesma amostra

(acumulação de espectros) para obter resultados com uma boa razão sinal/ruído.

Neste trabalho, os espectros Mössbauer foram coletados em um espectrômetro operando no modo de aceleração constante com sinal de referência triangular usando-se uma fonte de ^{57}Co difundida em uma folha de ródio. A acumulação dos dados foi feita com um analisador multicanal, com 1024 canais, os quais são seqüencialmente sincronizados com o movimento da fonte. O espectrômetro foi calibrado à temperatura ambiente, usando ferro metálico padrão. Todos os desvios isoméricos apresentados neste trabalho são com referência ao Fe- α padrão. Os absorvedores foram preparados misturando uma quantidade apropriada da amostra com açúcar a fim de obter 10mg de ferro por centímetro quadrado.

Este estudo adicional se fez necessário porque os picos de difração de raios-X da maghemita e da magnetita ocorrem em ângulos muito próximos, conforme exemplificado na Tabela 3.10. Portanto, a presença de pequenos teores de maghemita podem não ser detectados pela difração de raios X.

Tabela 3.10 Semelhanças dos espectros de raios X da Magnetita e Maghemita.

	d (Å)	I (f)	I (v)	2 Θ (graus)
Magnetita	2,532	100,0	100,0	35,422
	1,484	40,0	68,0	62,515
	2,967	30,0	26,0	30,095
Maghemita	2,514	100,0	100,0	35,684
	1,474	40,0	68,0	63,011
	2,950	30,0	26,0	30,272

A Figura 3.22 apresenta o espectro de Mössbauer da carepa. Ratificou-se a presença de wustita, magnetita e hematita, conforme o difratograma apresentado na Figura 3.21, além de um dubleto, vale maior no centro da figura, cuja origem não foi determinada.

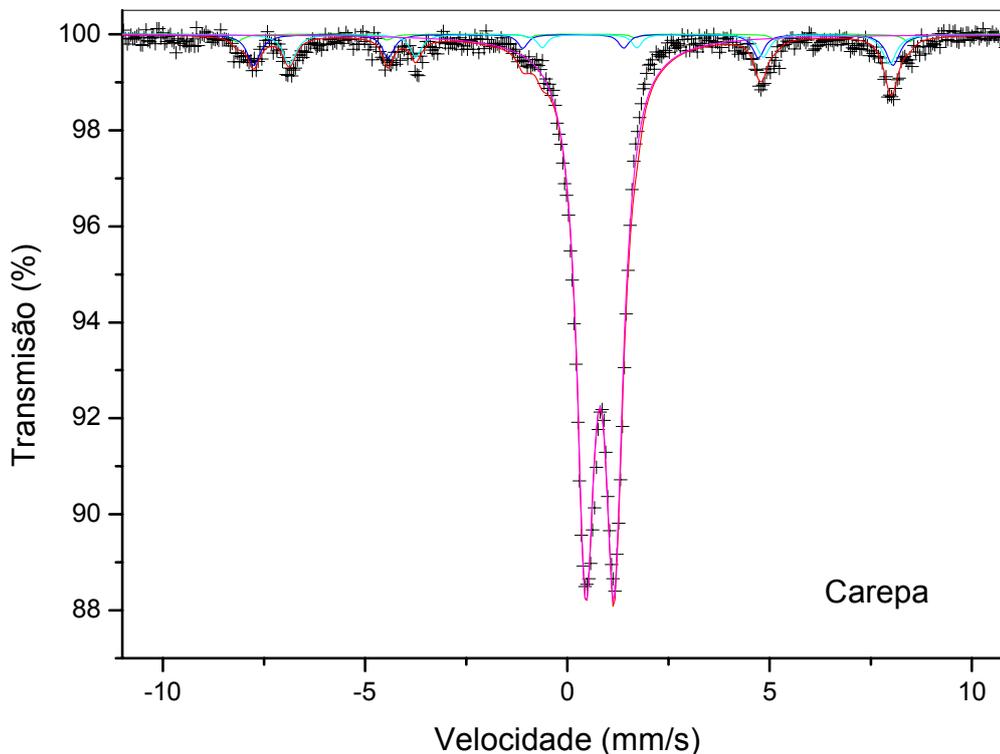


Figura 3.22 Espectroscopia de Mössbauer da carepa.

A espectroscopia Mössbauer foi utilizada para se verificar a presença ou não da maghemita. Considera-se que para o caso de se ter a magnetita pura e estequiométrica, o espectro Mossbauer revelará dois picos, ocorrendo com uma relação de área próxima a 1:2. Razões de área muito diferentes sugerem a ocorrência de dois fatores: presença de magnetita não estequiométrica, kenomagnetita, ou uma mistura de maghemita e magnetita estequiométrica. Os espectros da Figura 3.22 mostram uma razão de áreas próximas a 1:1. Portanto, é possível que exista um pouco de maghemita juntamente com a magnetita.

Os dados relativos aos teores de ferro em cada fase da carepa são: hematita 2%, magnetita 15% e wustita 83%. Uma estimativa do teor de maghemita seria de no máximo 5%.

3.1.4 Aglomerante

O aglomerante utilizado na produção das pelotas foi a cal pulverizada, gerada como subproduto no peneiramento da cal para Aciaria. Suas composições química e granulométrica são apresentadas na Tabela 3.11.

Tabela 3.11 Análises química e granulométrica da cal.

CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	PPC	Granulometria
91,6%	2,76%	1,43%	0,50%	3,82%	100%<0,044mm

A perda por calcinação, gás carbônico remanescente do processo de decomposição térmica do carbonato de cálcio, está com um valor compatível com o processo industrial empregado na CSN – Forno Vertical.

Na figura 3.23 apresenta-se o difratograma de raios X do aglomerante utilizado.

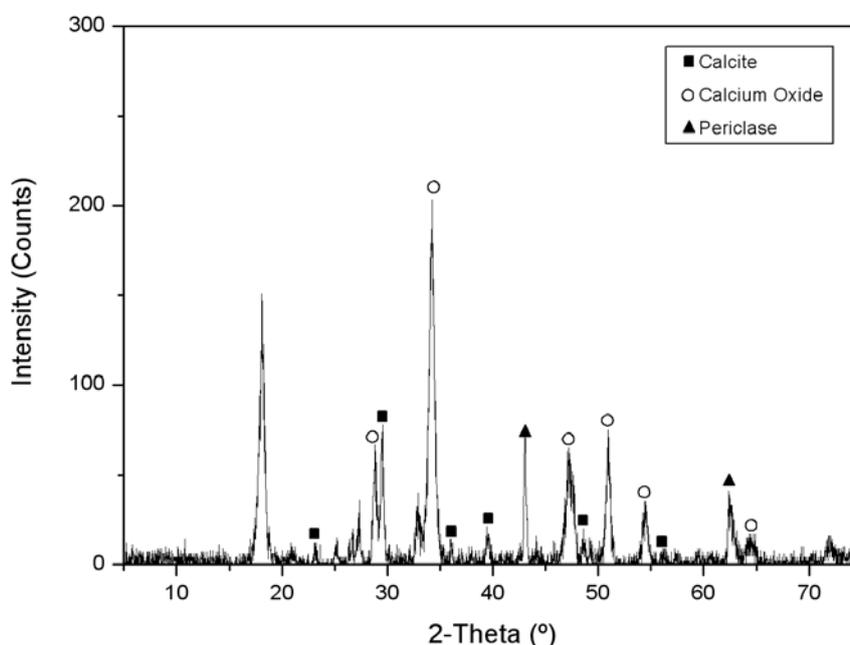


Figura 3.23 Difratograma de raios X do aglomerante utilizado nas misturas à pelotizar.

Observa-se que as fases cristalinas predominantes são o óxido de cálcio, a calcita e o periclásio.

3.1.5 Redutor – Concentrado De Carbono

O redutor utilizado foi o concentrado de carbono, obtido a partir do beneficiamento da lama de alto-forno. A análise química deste redutor é apresentada na Tabela 3.12.

Tabela 3.12 Análise Química do concentrado de carbono obtido a partir da LAF.

	Fe total	Cinzas	Zn	C
Concentrado de C	7,0%	25,2%	0,14%	65%

A análise química revela teores de carbono e cinzas comparáveis com os do antracito. O antracito é um carvão mineral com baixo teor de matéria-volátil, de baixo custo, largamente utilizado como fonte de carbono para os processos de redução. O teor de zinco remanescente se encontra num valor adequado a produção de pelotas auto-redutoras à serem utilizadas em reatores siderúrgicos.

Na Tabela 3.13 apresenta-se a distribuição granulométrica do concentrado de carbono.

Tabela 3.13 Análise granulométrica do concentrado de carbono.

CONCENTRADO DE CARBONO			
Malha (mm)	Massa(g)	Retida%	Acum.(%)
0,15	13,68	5,41	5,41
0,106	8,02	3,17	8,58
0,075	3,19	1,26	9,84
0,053	8,46	3,35	13,19
0,044	5,19	2,05	15,24
0,030	14,41	5,70	20,94
0,024	2,68	1,06	22,00
0,020	23,78	9,48	31,48
0,010	58,31	23,05	54,53
0,007	79,50	31,43	85,96
-0,007	35,52	14,04	100,0

Alimentação: 252,74 g

Na Figura 3.24 se ilustra a análise térmica do concentrado de carbono.

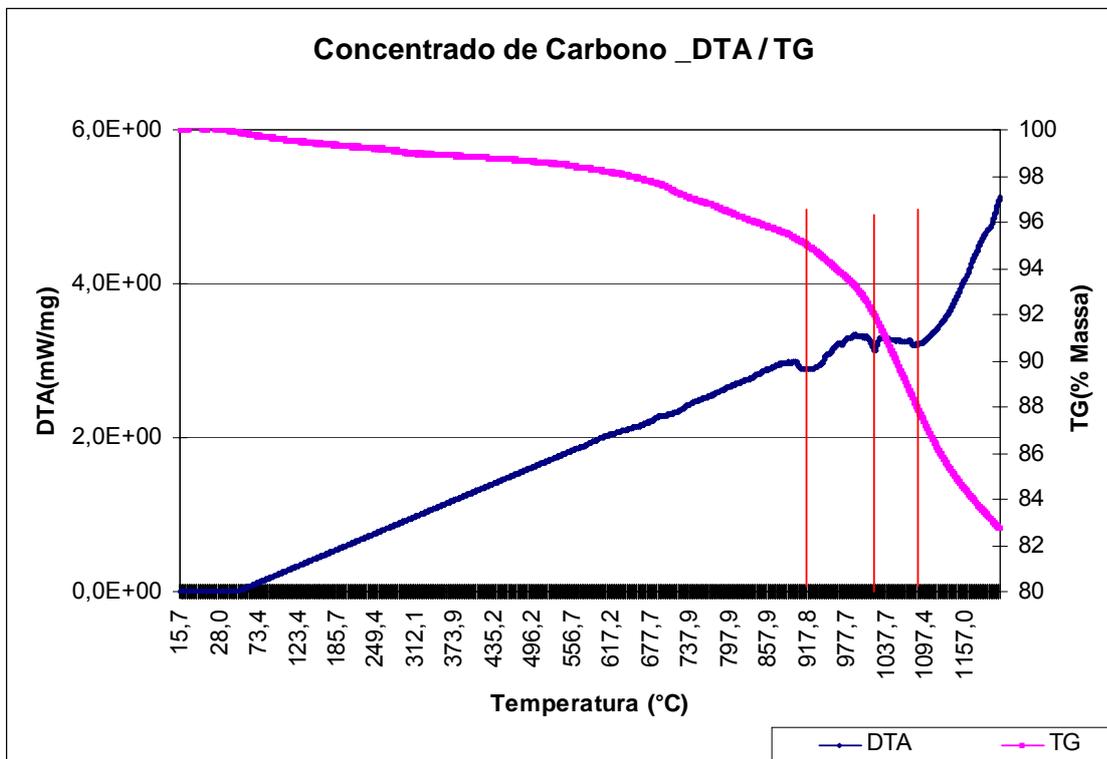


Figura 3.24 Curvas de DTA e TG do concentrado de carbono – atmosfera: Ar 70%/ N₂ 30%; velocidade de varredura: 0,8389 °C/min (10 K/min).

Os eventos endotérmicos a 915°C no tempo de 94 minutos, 1020°C no tempo de 104 minutos e de 1079°C com 110 minutos de ensaio, associadas a uma intensa perda de massa, podem ser atribuídas as reações de redução dos constituintes das cinzas, conforme as reações (3.3) e (3.6), e de (3.7), (3.8), (3.9), (3.10), (3.11) e (3.12), abaixo, e a reação de Boudouard, (2.4), com o produto gasoso destas reações.



O difratograma de raios X do concentrado de carbono é apresentado na Figura 3.25.

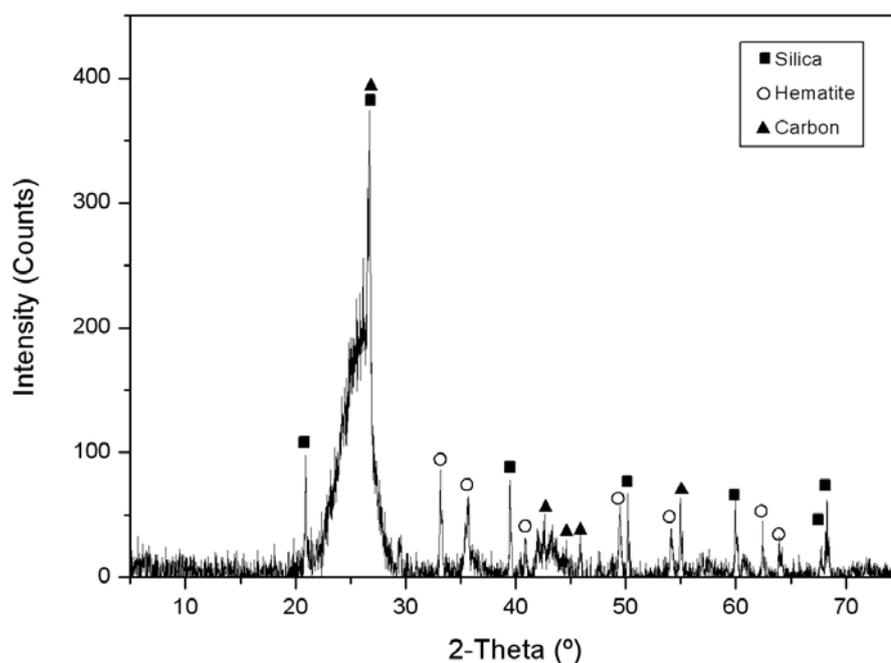


Figura 3.25 Difratograma de raios X do concentrado de carbono.

Observa-se a presença de fases carbono, sílica e hematita. Estas últimas estão associadas à capacidade de separação da planta de beneficiamento da lama de alto-forno. A presença da hematita impede a reciclagem deste produto nas baterias de coque, revestidas com refratários de sílica.

3.2 Métodos

3.2.1 Formulação das Misturas

O objetivo fundamental quando da formulação das misturas de resíduos foi à obtenção de um aglomerado que tivesse atratividade para os processos siderúrgicos. Desta forma, as pelotas a serem produzidas deveriam ter um teor de ferro total igual ou superior ao das matérias-primas que constituem a carga ferrífera típica dos altos-fornos, conforme apresentado na Tabela 3.14, e com teores de zinco e álcalis compatíveis com a utilização nos reatores siderúrgicos.

Tabela 3.14 Teor de ferro total e participação típica dos constituintes da carga ferrífera dos alto-fornos.

	Sinter	Minério Granulado	Pelotas
Fe total(%)	57-59	63-65	64-66
Participação na carga(%)	70	20	10

3.2.1.1 Misturas para os Ensaios em Escala de Laboratório

O objetivo básico deste desenvolvimento é a reciclagem da LAF, através de seus concentrados de ferro e carbono, da carepa de laminação e do resíduo da unidade de recuperação de ácido das linhas de decapagem – URA.

Para tanto, foram realizados ensaios laboratoriais preliminares para determinação dos teores mais adequados de aglomerante, redutor e carepa, considerando-se duas das principais características do aglomerado: resistência à compressão e o grau de metalização. A resistência à compressão é fundamental ao manuseio com pá mecânica, transporte, ensilamento e ao uso em reatores siderúrgicos. O grau de metalização é fundamental para se avaliar o potencial da mistura utilizada. A relação Cfixo/Fetotal teve como base aquela utilizada por Çamci [2].

A tabela 3.15 apresenta as nove formulações ensaiadas. Nas frações de cada matéria-prima considerou-se também a geração mensal no processo siderúrgico, conforme apresentado no gráfico da Figura 2.1. No caso específico da CSN, a lama grossa de Aciaria – LGA já tem sua reciclagem implantada. A lama fina de Aciaria será alvo da próxima etapa de desenvolvimento.

Tabela 3.15 Formulações das pelotas produzidas em escala de laboratório.

Identificação da Pelota	Concentrado Ferro	URA	Carepa	Concentrado Carbono	Cal	Ferro Total	Cfixo	Cfixo/Fetotal
PARTA1	44,6	15,6	0	34,7	5,1	<u>58,65</u>	22,56	0,38
PARTA2	41,0	14,7	0	35,9	8,4	<u>55,21</u>	23,34	0,40
PARTA3	40,3	14,8	0	35,1	9,8	53,96	22,82	0,39
PARTR1	52,3	13,9	0	25,4	8,4	<u>62,11</u>	16,51	0,28
PARTR2	46,7	15,2	0	30,3	7,8	<u>58,20</u>	19,70	0,34
PARTR3	41,1	15,4	0	35,3	8,2	54,83	22,95	0,39
PARTC1	40,8	14,6	2	34,5	8,1	<u>60,22</u>	22,43	0,37
PARTC2	36,2	15,5	5	35,7	7,6	<u>62,77</u>	23,21	0,37
PARTC3	36,6	14,9	8	35,2	5,3	64,54	22,88	0,35

A identificação PART tem como significado Pelota Auto-Redutora de Teste: A – aglomerante, R – redutor e C – teor de carepa.

3.2.2 Produção das Pelotas para os Ensaio

As pelotas foram inicialmente produzidas no laboratório de matérias-primas do Centro de Pesquisas da CSN. As matérias-primas foram secas em estufa a 120°C por 24 horas para remoção da umidade presente. Em seguida foram resfriadas ao ar. Foram preparadas porções de 2.500g para cada formulação.

A dosagem das matérias-primas foi feita utilizando-se uma balança da marca Toledo, modelo 3400, com capacidade de 5.000 g e precisão de 0,1g. Em seqüência foi feita a mistura. O equipamento utilizado foi um misturador do tipo intensivo Eirich, tipo RV02 E, com capacidade de 10 kg. A adição de água variou de 7 a 11%. A pelotização foi realizada num prato pelotizador, marca Eirich, modelo TR-04, com 500 mm de diâmetro e 100 mm de altura de borda.

Os principais parâmetros utilizados foram:

- Ângulo de inclinação : 50°
- Rotação : 20 RPM
- Umidade: 7,5%

As pelotas obtidas tinham diâmetros entre 6 a 14 mm. A Figura 3.26 mostra o aspecto das pelotas verdes produzidas.



Figura 3.26 Pelotas verdes produzidas em escala laboratorial.

Para a realização dos ensaios foram selecionadas aquelas com granulométrica entre 8 e 12 mm, a semelhança do indicado pela norma ISO 4700: 1996 (E) para o ensaio de compressão. O aquecimento das pelotas foi realizado no forno mufla elétrico micro processado, marca Nabertherm, modelo N11/H, com capacidade para atingir 1200°C, conforme apresentado na Figura 3.27, abaixo.



Figura 3.27 Forno mufla utilizado nos ensaios de aquecimento em escala laboratorial.

3.2.3 Ensaio de Auto-Redução no Estado Sólido

Foram utilizadas três temperaturas no ensaio: 800°C, 950°C e 1100°C e cinco tempos: 8, 30, 60, 90 e 120 minutos. Utilizou-se 250g de amostra por ensaio, dispondo-se as pelotas em camada única na bandeja. Foram feitas três repetições para cada conjunto de experimentos, conforme apresentado no planejamento apresentado na Tabela 3.16. As pelotas obtidas foram submetidas à caracterização da resistência a compressão e grau de metalização, advindo da auto-redução em estado sólido.

Tabela 3.16 Planejamento dos experimentos em escala laboratorial.

Conjunto de ensaios: PARTV1, T = xoC e t= y min.

Ensaio 1 → Resist. a compressão 1 & Metalização 1

Ensaio 2 → Resist. a compressão 2 & Metalização 2

Ensaio 3 → Resist. a compressão 3 & Metalização 3

$$RC = (RC1+RC2+RC3)/3$$

$$Met = (Met1+Met2+Met3)/3$$

Os ensaios de resistência a compressão foram efetuados utilizando-se a Norma ISO 4700 : 1996 (E) : “Iron Ore Pellets – Determination of Crushing Strenght”. A Figura 3.28 apresenta a fotografia do equipamento utilizado neste ensaio.



Figura 3.28 Fotografia do equipamento utilizado no ensaio de compressão das pelotas.

O grau de metalização das pelotas foi determinado através de análise química por via úmida, de acordo com procedimento desenvolvido na CSN, apresentado no Anexo B.

3.2.3.1 Resultados dos Ensaios em Escala de Laboratório

Nas figuras 3.29, 3.30 e 3.31 são apresentados os gráficos com os resultados médios de resistência a compressão, em Kg/pelota, e do percentual de metalização das pelotas auto-redutoras produzidas em escala de laboratório nas temperaturas de 800°C, 950°C e 1100°C.

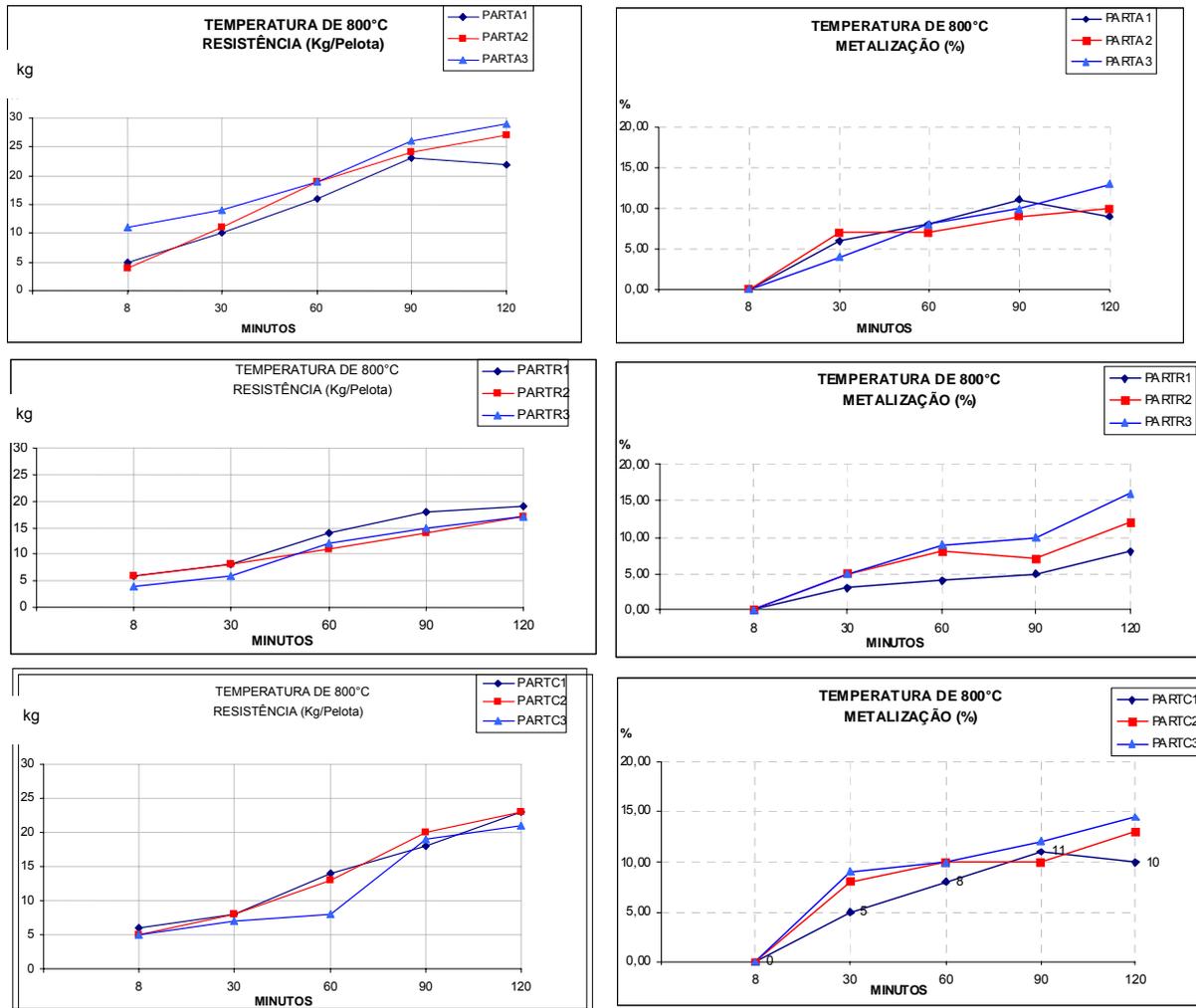


Figura 3.29 Resultados de resistência à compressão e metalização das pelotas produzidas em laboratório a 800°C.

Nos resultados de resistência à compressão verifica-se que os valores mais elevados ocorreram na formulação PARTA. As variações entre os teores de 8,4% e 9,8% de cal foram pouco significativas. O mesmo foi observado para as formulações PARTR e PARTC. Tais fatos sugerem que na temperatura de 800°C as reações de endurecimento se dão através da sinterização via fase líquida. A ação dos carbonatos e/ou silicatos de cálcio é diretamente influenciada pelo teor do aglomerante e, para um mesmo teor deste constituinte, se dão independentemente da composição.

Como era previsível, o grau de metalização se mostrou sensível ao teor de redutor utilizado, como pode ser constatado nas formulações PARTR. Nas demais formulações, com o teor de concentrado de carbono fixo, as alterações foram pouco significativas.

Na Figura 3.30 são apresentados os resultados das variações da resistência a compressão e do grau de metalização das nove composições ensaiadas a 950°C.

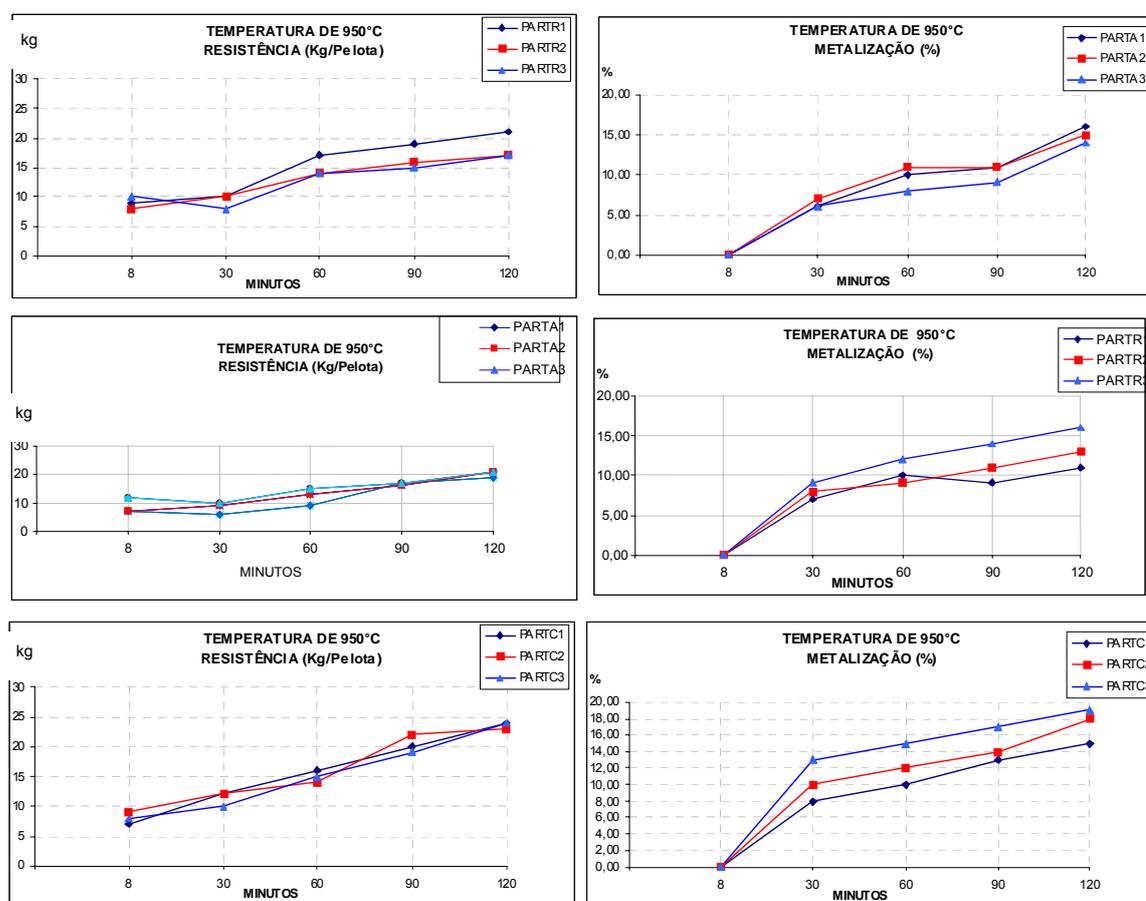


Figura 3.30 Resultados de resistência à compressão e metalização das pelotas produzidas em laboratório a 950°C.

Com a elevação da temperatura do ensaio, já se começa a verificar variações mais significativas na resistência a compressão e no grau de metalização. Tais fatos indicam a influência da temperatura nos processos de

endurecimento via silicatos de cálcio e/ou carbonatos, formadores de fase líquida [57].

Os resultados dos ensaios conduzidos na temperatura de 1100°C são apresentados na figura 3.31, abaixo.

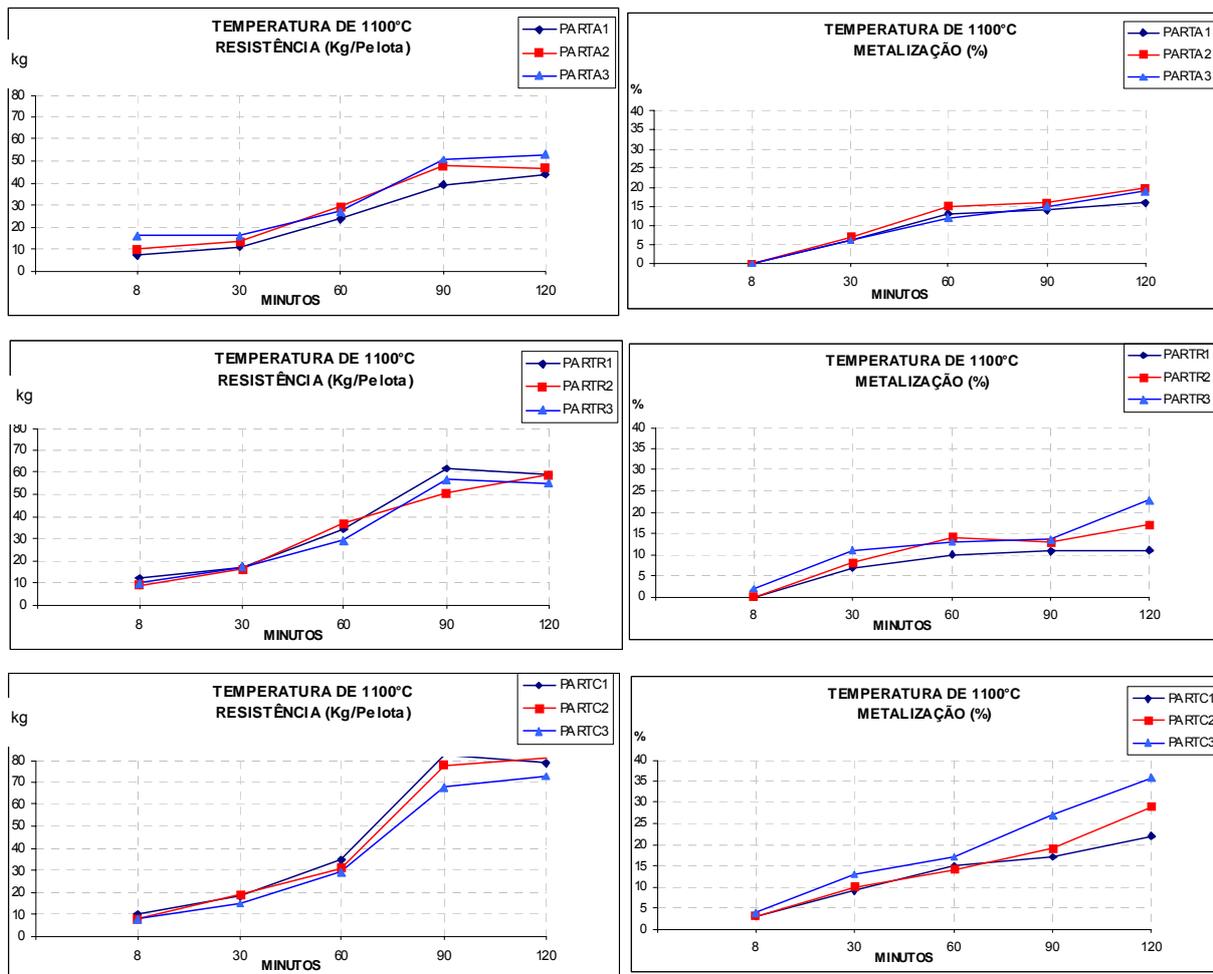


Figura 3.31 Resultados de resistência à compressão e metalização das pelotas produzidas em laboratório a 1100°C.

Nos ensaios conduzidos a 1100°C observa-se um aumento significativo da resistência à compressão, particularmente após 60 minutos de ensaio e uma metalização mais intensa na formulação PARTC. Tais comportamentos evidenciam a forte influência do tempo do ensaio no endurecimento e na fração reduzida das pelotas auto-redutoras.

Observa-se também que os incrementos na temperatura dos ensaios aceleram as velocidades de reação, aumentando a fração metalizada. Este fato sugere um provável controle químico para a reação global de redução dos óxidos de ferro na auto-redução.

Comparando-se os resultados nas três temperaturas, verifica-se que as alterações mais significativas ocorreram a 1100°C. Destaca-se o grau de metalização máximo de 15%, com 30 minutos de ensaio. Este valor é significativamente inferior àquele relatado na literatura, isto é, 50% com 38 minutos de ensaio [2]. Este fato pode ser atribuído à condição estática do ensaio no forno mufla. Na avaliação visual verificou-se uma diferenciação de cor e aspecto das pelotas. A parte superior ficou mais clara, com um tom acinzentado, indicando a área em que ocorreram as reações mais intensas e a inferior, com um tom mais marrom, onde as reações se processaram com menor intensidade. Este fato esclarece o menor grau de metalização obtido nas pelotas ensaiadas em mufla quando comparados com aqueles realizados em fornos tubulares rotativos [2, 3, 15].

Os resultados obtidos sugerem que a composição mais adequada, considerando-se resistência, metalização e equilíbrio com a geração mensal é a **PARTC2**.

3.2.4 Ensaio de Auto-Redução em Banho Líquido: Fusão-Redução

Para o ensaio de fusão-redução as pelotas com a formulação PARTC2 produzidas em escala de laboratório foram secas a 120°C em estufa, por um período de 24 horas, e resfriadas ao ar. Os materiais utilizados no ensaio estão apresentados na Tabela 3.17.

Tabela 3.17 Materiais para o ensaio de fusão-redução.

Materiais da Mistura	Peso (g)	Observação
Gusa	3.310,00	Fe – 94,53% e C – 4,42%
Escória de Alto-Forno	16,97	B – 1,25
Pelotas PARTC2	84,50	Secas a 120°C por 24h

A mistura foi fundida num cadinho de grafite inserido num forno Tammann, a uma temperatura de 1450°C. Os tempos de aquecimento e resfriamento foram de 5 e 4 horas, respectivamente. O material foi mantido durante 10 minutos na temperatura de fusão.

Durante todo o tempo a atmosfera foi inertizada com nitrogênio, N₂, numa vazão de 0,4 l/min, para evitar a oxidação do carbono. Tal condição é válida quando se admite que a auto-redução destas pelotas ocorre de forma rápida quando a mesma recebe o banho de gusa no carro-torpedo ou no conversor da Aciaria, por exemplo. Considerando a alta intimidade de contato do carbono com os óxidos de ferro, ambos na pelota, a redução ocorre rapidamente. Na figura 3.32 são apresentadas as etapas do ensaio de fusão-redução realizado no forno Tammann.

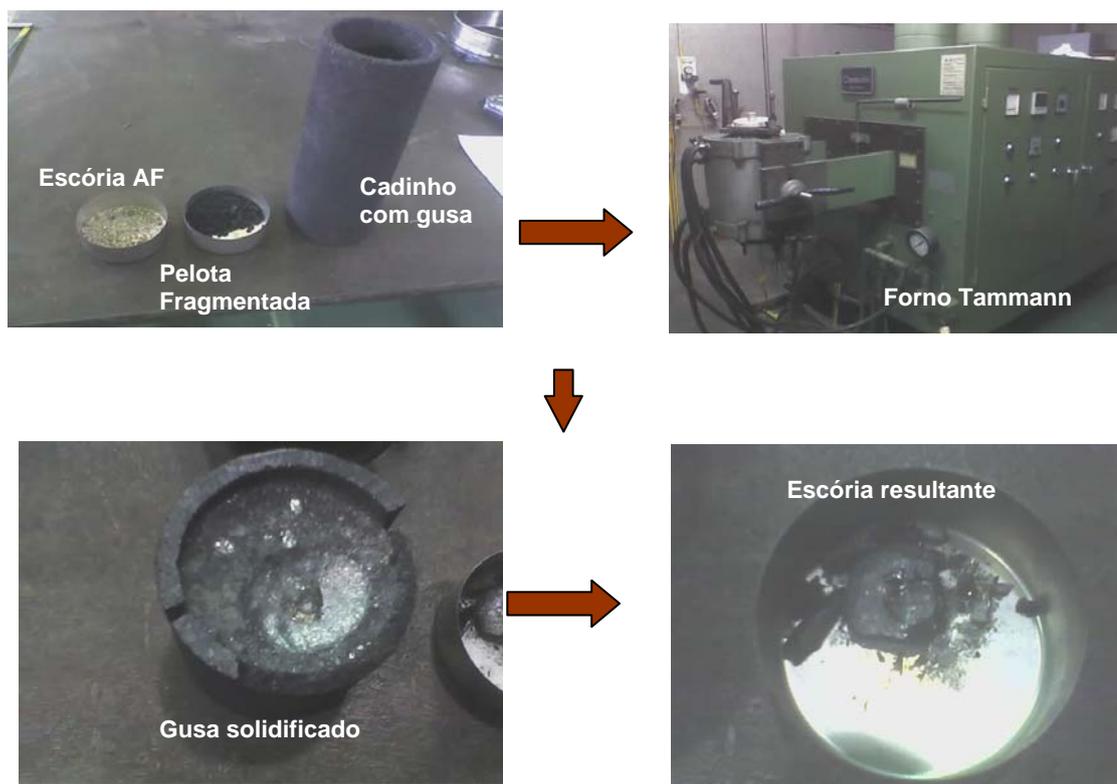


Figura 3.32 Fluxo do ensaio de fusão-redução no forno Tammann.

O rendimento de conversão do óxido de ferro contido na pelota em metal foi determinado pelo ferro contido na escória.

- Rendimento metálico:

O percentual de incorporação, rendimento metálico, foi determinado conhecendo-se o quanto de ferro total está contido na pelota e o ferro total contido na escória resultante do processo de fusão-redução.

$$R_{met} = \frac{\text{Massa de Fe total Pelota} - \text{Massa de Fe na Escória}}{\text{Massa de Fe total Pelota}} \quad (3.13)$$

Pela caracterização da PARTC2, tem-se 62,78% de ferro total.

- Massa de Fe total na pelota = 53,05g

Resultados obtidos em cinco testes:

- Massa de Escória retirada no final do processo = 34,85g ± 2,29g

Por análise laboratorial se encontrou 1,38% ± 0,12% de Ferro total na escória.

- Massa de Ferro retirada da escória pulverizada (X de 1,38%) = 0,48g

$$R_{met} = \frac{53,05 - 0,48}{53,05} \times 100 = 99,1\% \quad (3.14)$$

O rendimento metálico obtido no teste de incorporação foi de 98,4%.

- Determinação do rendimento Mássico:

Após a determinação do rendimento metálico podemos determinar o rendimento mássico da seguinte maneira:

$$R_{mas} = \frac{\text{Massa de Ferro Total Pelota} * \text{Percentual Incorporação}}{\text{Massa Total da Pelota}} \quad (3.15)$$

$$R_{mas} = \frac{53,05 \times 0,991\%}{84,5} = 62,22\% \quad (3.16)$$

O rendimento mássico obtido no teste de incorporação é de 62,22%.

Estes resultados obtidos sinalizam que a utilização de resíduos aglomerados em pelotas com alto teor de carbono podem ser utilizados em reatores siderúrgicos como carros-torpedo e conversores LD. Em condições normais de operação, tais equipamentos podem prover a energia de ativação necessária à gaseificação do carbono, através da reação de Boudouard, e às

reações de redução, apenas com o calor contido no revestimento refratário. As pelotas auto-redutoras devem ser carregadas no carro torpedo após o cambamento da escória ou no conversor vazio junto com a sucata. Com esta rota se teria a existência de dois mecanismos: auto-redução, aproveitando o calor contido no reator vazio para ativar o processo e fusão-redução, durante o vazamento do gusa. O aporte térmico e a atmosfera redutora fornecidos, propiciariam a redução dos óxidos contidos na pelota e sua incorporação ao banho.

3.3. Ensaio na Planta Piloto de Pelotização de Resíduos da CSN

3.3.1. Descrição da Planta Piloto de Pelotização

Para a construção da planta piloto de pelotização também se adotou como premissa a reciclagem. O galpão de 5.750 m² e cerca de 60% dos componentes mecânicos utilizados foram obtidos a partir de instalações e equipamentos desativados dentro da própria UPV. A planta também dispõe de um pátio de 2.100m² para a armazenagem das matérias-primas.

Os principais equipamentos da planta são:

- a) Balança industrial da marca Toledo com capacidade para 500 kg.
- b) Misturador planetário, com capacidade para 500 kg, da marca CSM-Kraupp.
- c) Silo de armazenagem da mistura com 19 m³.
- d) Disco pelotizador com 2.000mm de diâmetro e 350 mm de borda.
- e) Forno de esteira horizontal de 35,00 m de comprimento e 0,75 m de largura, com capacidade de atingir a temperatura máxima de 250°C.
- f) Forno rotativo, com 3.500mm de comprimento e 1.200mm de diâmetro interno, com capacidade de atingir a temperatura máxima de 1.300°C.

O combustível utilizado em ambos os fornos é o gás siderúrgico gerado no processo de destilação a seco do carvão mineral na coqueria.

A Figura 3.33 apresenta o fluxo esquemático do processo de produção das pelotas.

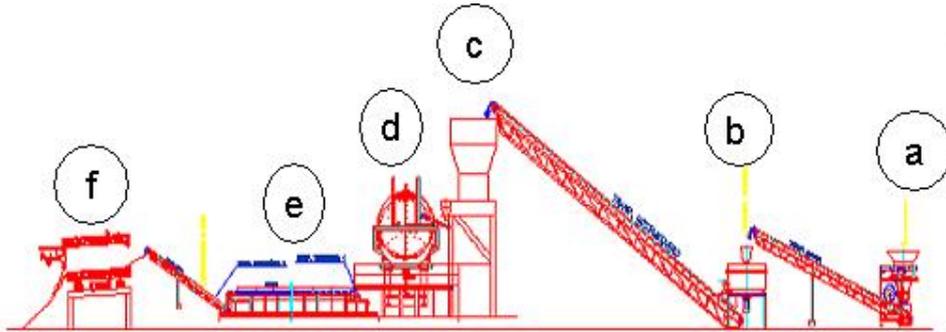


Figura 3.33 Fluxo de produção da planta piloto de pelletização de resíduos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

De posse dos resultados em escala de laboratório, verificou-se que a formulação que apresentou o melhor resultado nas variáveis analisadas – resistência à compressão e metalização foram a PARTC2.

Definida a composição mais adequada das pelotas auto-redutoras de resíduos, partiu-se para a produção na planta piloto, em bateladas de 500 Kg de mistura.

Na Figura 4.1 apresenta-se fotografias do fluxo de produção das pelotas auto-redutoras na planta piloto de pelotização de resíduos da CSN.



4.1.a Baias de matérias-primas



4.1.b Rampa do silo de pesagem



4.1.c Balança



4.1.d Misturador planetário



4.1.e Silo de dosagem da mistura



4.1.f Disco pelletizador



4.1.g Forno de secagem horizontal



4.1.h Pelotas secas



4.1.i Forno rotativo de queima



4.1.j Pelotas incandescentes



4.1.k Pelotas queimadas



4.1.l Casca e nódulo metálico formados

Figura 4.1 Produção das pelotas e o processo de auto-redução na planta piloto.

Na análise micrográfica das pelotas secas no forno horizontal observa-se que a textura é mais fina na superfície e vai gradativamente se tornando mais grossa no centro. Este fato pode ser relacionado diretamente com a granulométrica das matérias-primas empregadas e aos mecanismos de nucleação e crescimento das pelotas. Pode-se inferir que as partículas mais grossas atuam como nucleantes no processo de pelotamento. Os pontos escuros foram gerados na preparação das amostras, devido ao arrancamento de partículas da pelota. Na Figura 4.2 são apresentadas micrografias de quatro regiões ao longo do raio da pelota seca e a evolução dos teores de ferro, carbono e oxigênio nestas posições.

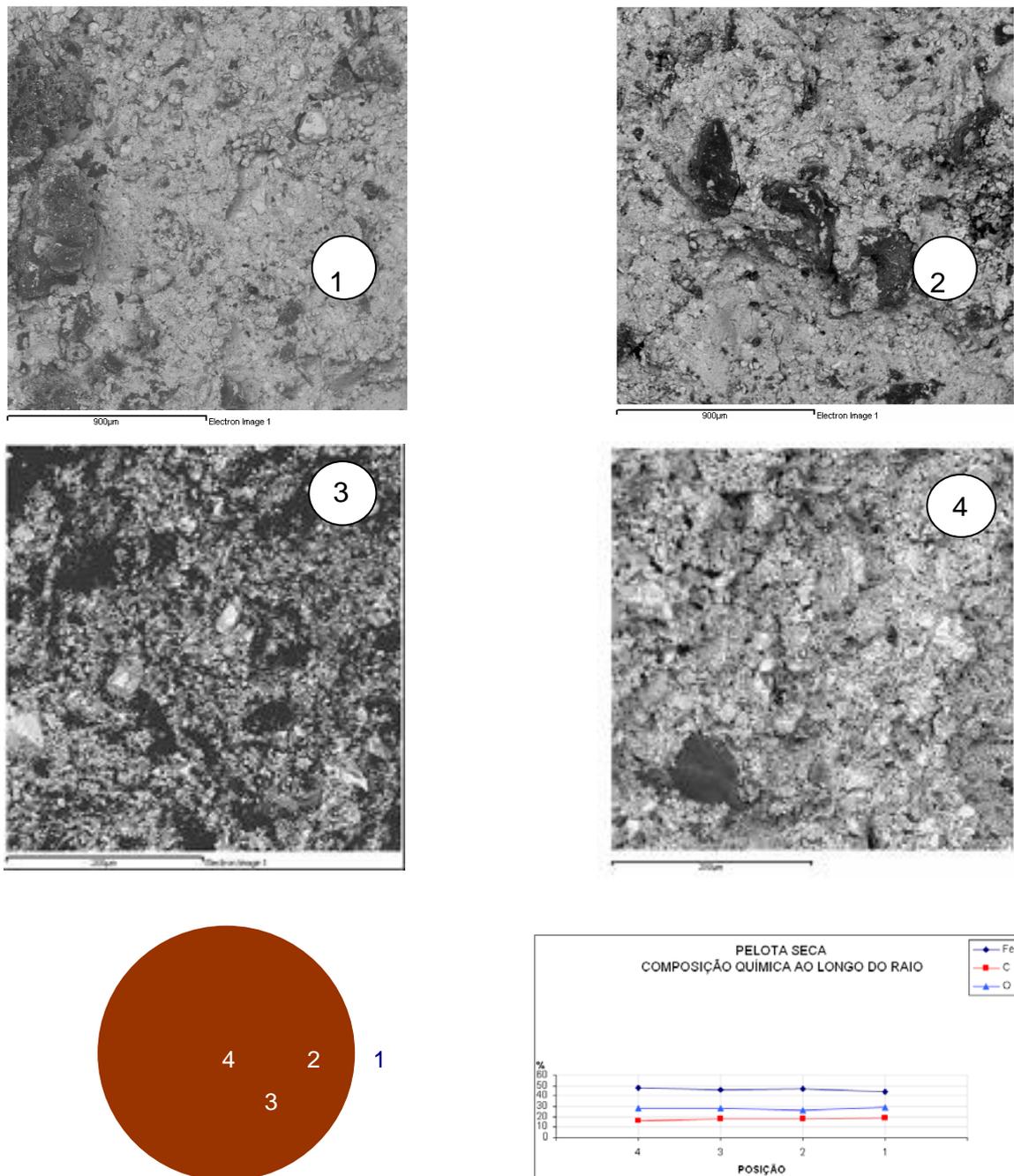


Figura 4.2 Micrografias, posição delas e a variação dos teores de ferro, carbono e oxigênio ao longo do raio da pelota seca.

O gráfico da figura 4.2 apresenta a distribuição dos teores de ferro, oxigênio e carbono ao longo do raio da pelota. Observa-se uma pequena variação pouco significativa dos teores destes elementos. Tal fato sugere que,

a despeito da faixa granulométrica das matérias-primas utilizadas, há uma boa homogeneidade de composição química na pelota verde produzida na planta piloto.

Na figura 4.3 apresenta-se o difratograma de raios X da pelota seca, com a supressão dos picos de carbono.

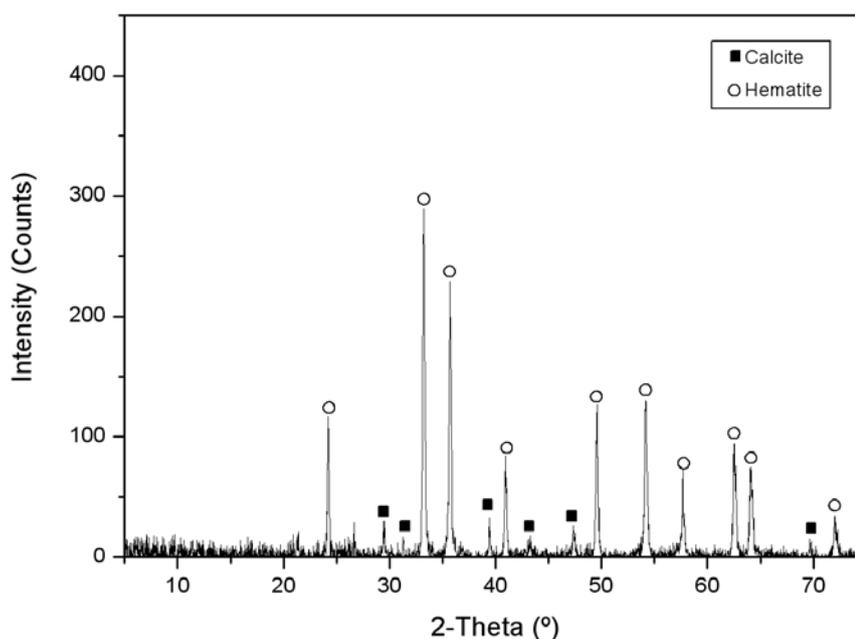
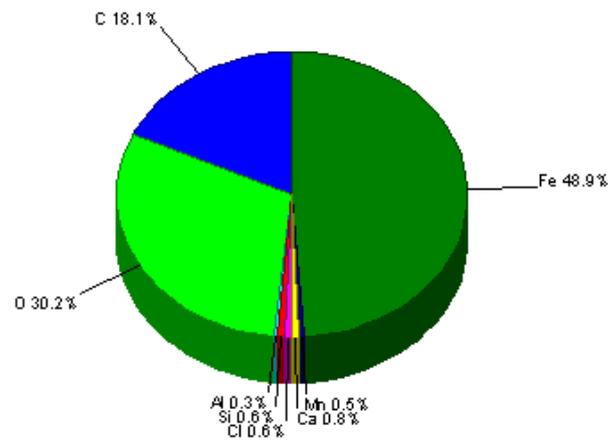


Figura 4.3 Difratograma de raios X da pelota auto-redutora seca.

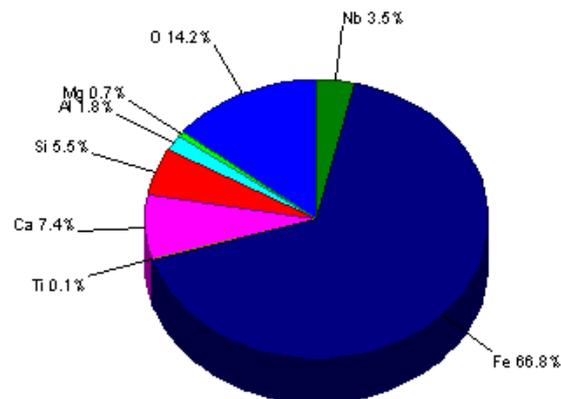
Observa-se a predominância da calcita, do aglomerante e da hematita, α - Fe_2O_3 . Isto sinaliza uma boa redutibilidade da pelota, conforme verificado no diagrama da Figura 2.3 onde se apresenta o teor de CO na mistura CO-CO₂ em equilíbrio com o sistema Fe-C-O, em função da temperatura.

Em continuidade aos ensaios, verificou-se que o rendimento mássico na obtenção da pelota calcinada a 1300°C no forno rotativo foi de 83%, devido à perda da umidade e as reações de (3.2) a (3.9).

A Figura 4.4 apresenta o resultado da micro análise - EDS com a evolução dos teores dos elementos químicos presentes nas pelotas seca a 120°C por 24 horas e na pelota queimada a 1300°C no forno rotativo da planta piloto.



4.4.a Seca a 120 °C



4.4.b. Calcinada a 1300 °C – Forno Rotativo

Figura 4.4 Microanálises – EDS, das pelotas seca (a) e queimada (b) no forno rotativo industrial.

Verifica-se um aumento de 36,6% no teor de ferro. O mesmo ocorre nos teores dos elementos residuais. O teor de carbono desaparece e o teor de oxigênio tem 53% de redução, sinalizando a ocorrência do processo de auto-redução no estado sólido, de acordo com as reações (3.2) e de (2.1) a (2.4).

Na Figura 4.1.I apresentou-se as micrografias obtidas a partir de pelotas queimadas no forno rotativo da planta piloto. No aspecto visual se

observa a formação de uma esfera oca, com a casca fina e uma gota brilhante solta no seu interior. Tal resultado se alinha com aquele relatado por Gudenau [4].

Estas informações sugerem que os gases gerados no início do processo envolvem e reduzem a superfície externa da pelota. Em continuidade ao aquecimento, tem-se a formação de ferro metálico na casca e a carbonetação do metal gerado no interior da pelota. Metalurgicamente ocorre a formação de uma liga Fe-C, com ponto de fusão inferior ao do ferro da casca. Com o rolamento das pelotas no interior do forno rotativo, tem-se a formação da gota metálica e a segregação da escória para a parede interna da casca. A formação da liga Fe-C no interior da pelota se dá em duas etapas. A primeira é a completa redução dos óxidos de ferro e a segunda é a carbonização do ferro gerado [4].

Portanto, o pré-requisito para a formação do nódulo metálico é ter-se uma escória com temperatura de fusão inferior àquela utilizada no processo de queima. Esta escória líquida vem a aderir na superfície interna da pelota em decorrência dos movimentos de rotação do forno.

Na Figura 4.5 são apresentadas as micrografias de quatro regiões da casca da pelota auto-reduzida. Também são indicadas as posições das micrografias e os resultados dos teores de ferro, carbono e oxigênio, obtidos através da sonda EDS.

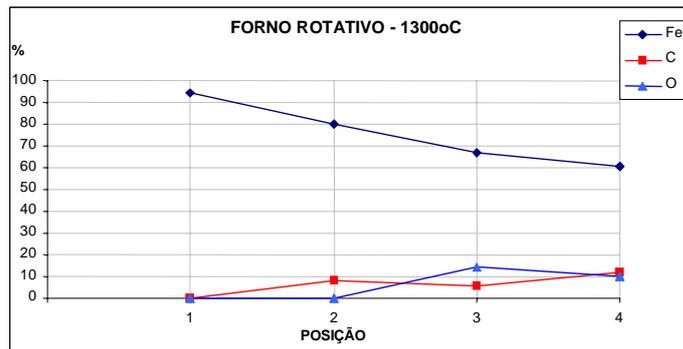
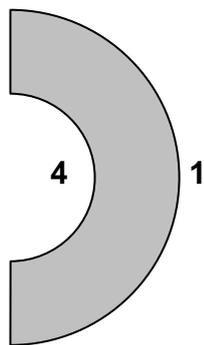
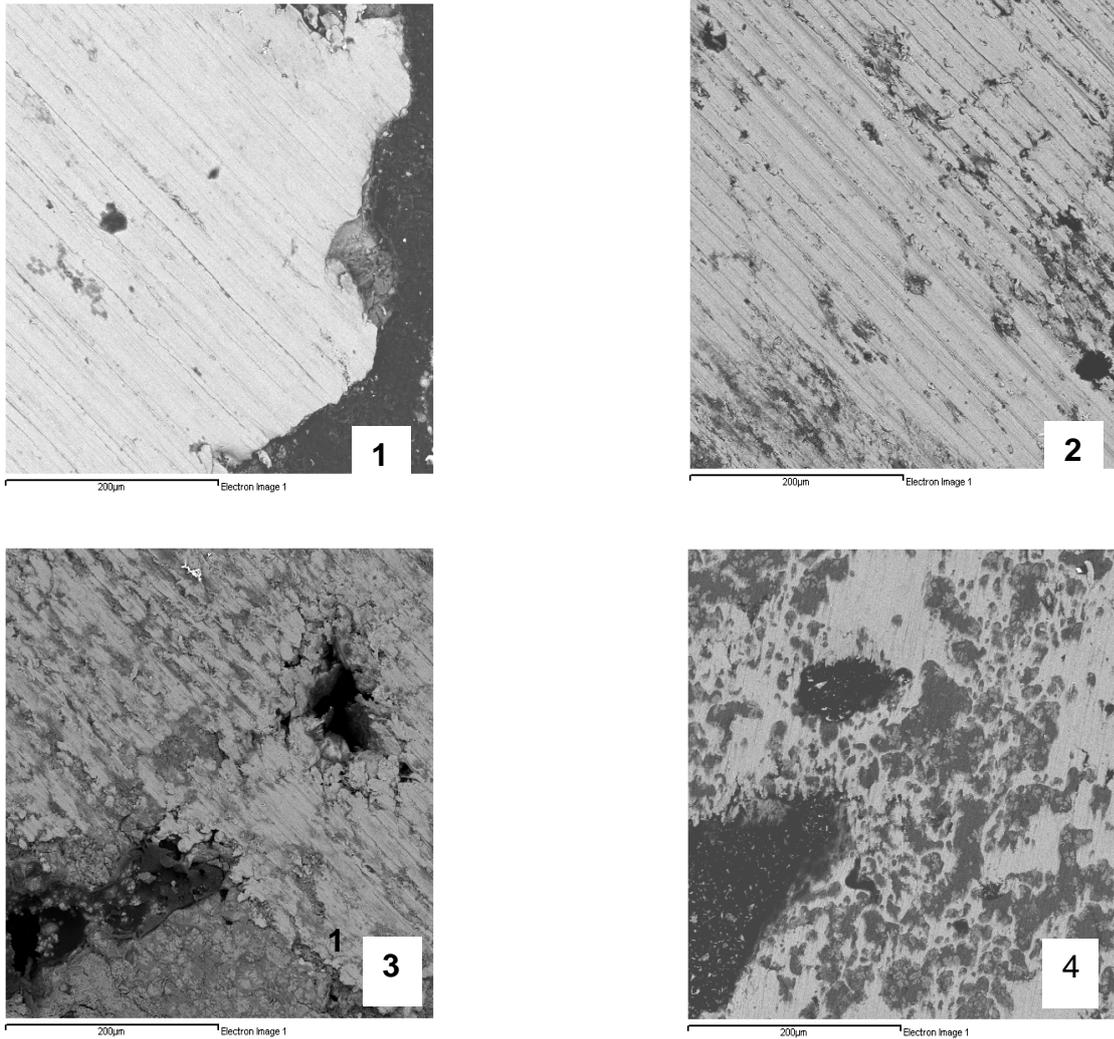


Figura 4.5 Micrografias, posição delas e a variação dos teores de ferro, carbono e oxigênio ao longo da casca da pelota auto-redutora calcinada a 1300°C.

O teor de ferro mais elevado na superfície externa da casca vem a confirmar as inferências anteriores.

Para a completa caracterização da casca sólida gerada, realizou-se o mapeamento dos elementos existentes nas posições 4, mais interna e 1, mais externa, utilizando-se a microssonda acoplada ao microscópio eletrônico de varredura. Os resultados obtidos estão apresentados nas Figuras 4.6 e 4.7, abaixo.

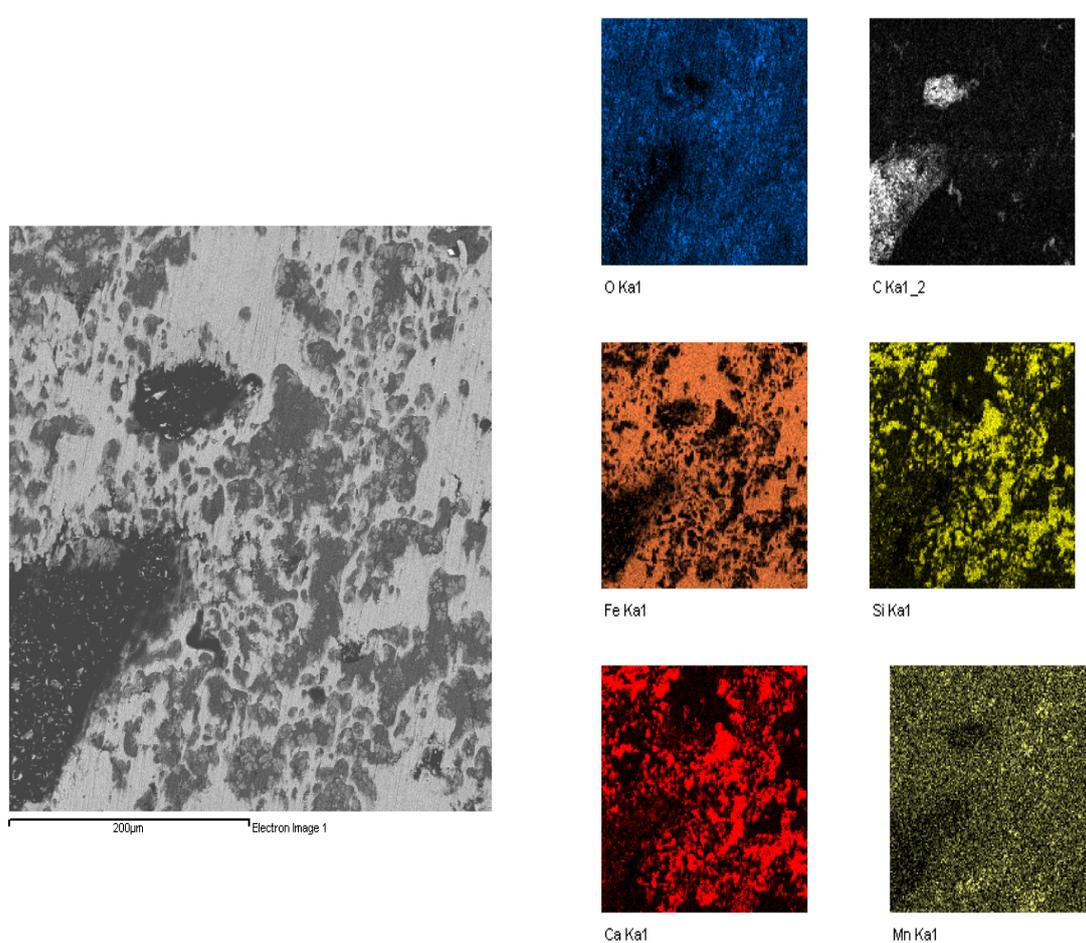


Figura 4.6 Micronálise, com a identificação dos elementos oxigênio, carbono, ferro, cálcio, silício e manganês na superfície interna, da casca da pelota – posição 4.

Observa-se uma matriz clara, pontuada com partes na cor cinza e preto. A parte mais clara tem como constituinte principal o ferro. Nas regiões com predominância do cinza, tem-se a presença de cálcio, silício e oxigênio, sugerindo uma escória que ficou aprisionada na matriz metálica. Já a parte mais escura, preta, tem o carbono como o principal constituinte. Este C advém do material utilizado na preparação da amostra para o ensaio.

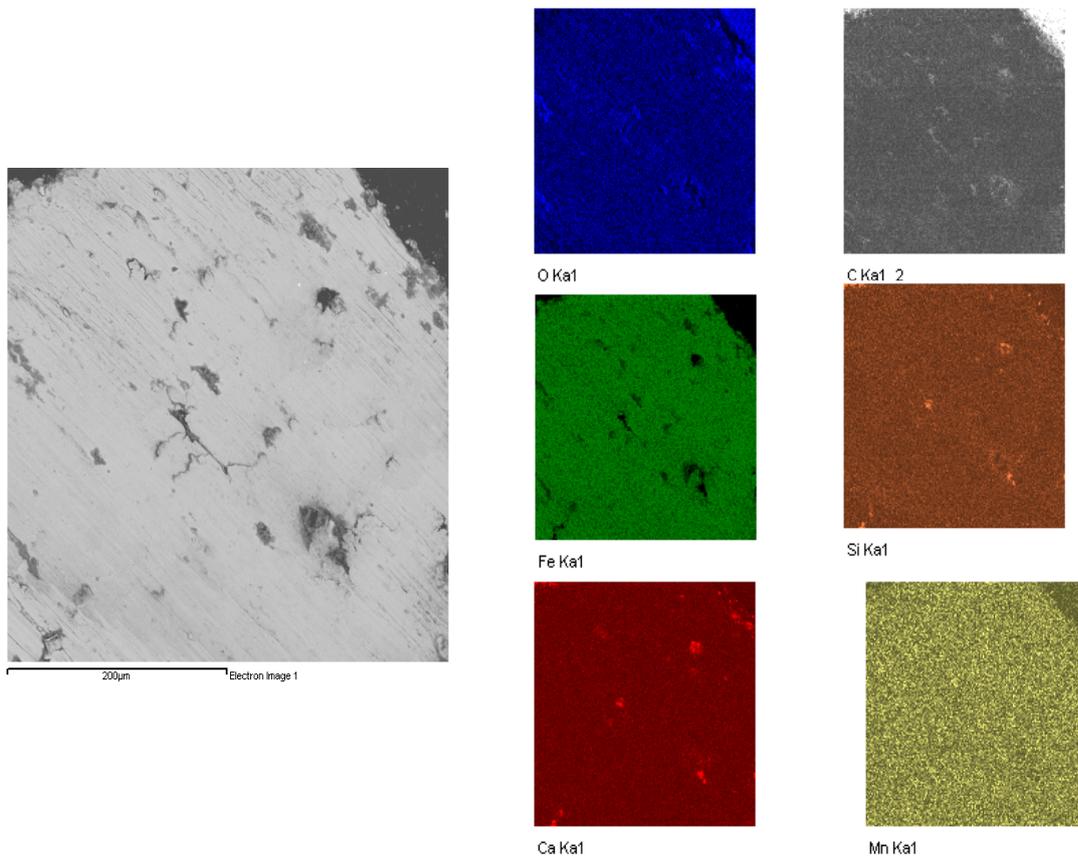


Figura 4.7 Micronálise, com a identificação dos elementos oxigênio, carbono, ferro, cálcio, silício e manganês na superfície externa da casca da pelota – posição 1.

Na micro análise da parte mais externa da casca, Figura 4.7, observa-se a predominância de uma matriz clara, com pequenas incrustações na cor cinza. A parte mais clara tem como constituinte principal o ferro. Nos pontos em

cinza, tem-se a presença de Ca, Si e O, sugerindo porções pequenas de escória ficaram retidas na massa metálica formada.

Para se caracterizar a gota metálica formada no interior da pelota auto-redutora calcinada a 1300°C no forno rotativo industrial utilizou-se a análise através da micro-sonda EDS. A figura 4.8 apresenta o resultado encontrado.

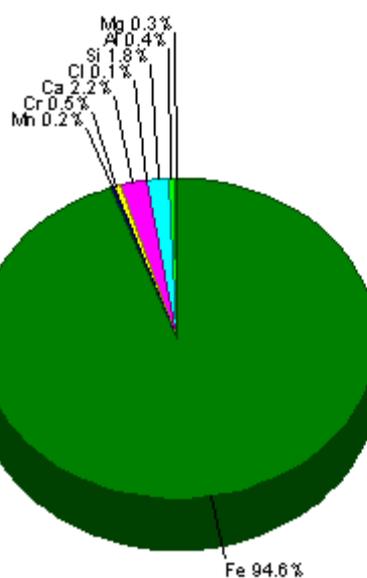


Figura 4.8 Microanálises, EDS, da superfície da gota metálica gerada no interior da pelota auto-redutora processada no forno rotativo a 1300°C.

Verifica-se, a partir deste resultado da microsonda, que a gota é constituída basicamente por ferro. Os demais elementos podem estar presentes na forma metálica, formando uma liga com o ferro ou na forma de óxidos aderidos na superfície da gota. A ausência de oxigênio na micro-análise elimina esta última possibilidade. Deve-se ressaltar que não foi encontrado C. Este fato se contrapõe a existência de uma carburação do metal obtido, conforme indicado por Gudenau [4]. Tal fato pode ser atribuído ao fato do carbono estar presente na matriz de ferro na forma muito dispersa, e em teores inferiores aqueles relatados [4].

A presença de carbono no metal reduz seu ponto de fusão, permitindo a formação da gota na temperatura de queima da pelota. Fica a questão: há ou não carbono presente na gota? Para elucidar este resultado, foram conduzidos ensaios complementares de difração de raios X e análise química através do determinador de carbono e enxofre Leco, modelo CS400, na gota metálica.

A Figura 4.9 apresenta o difratograma de raios X da gota metálica.

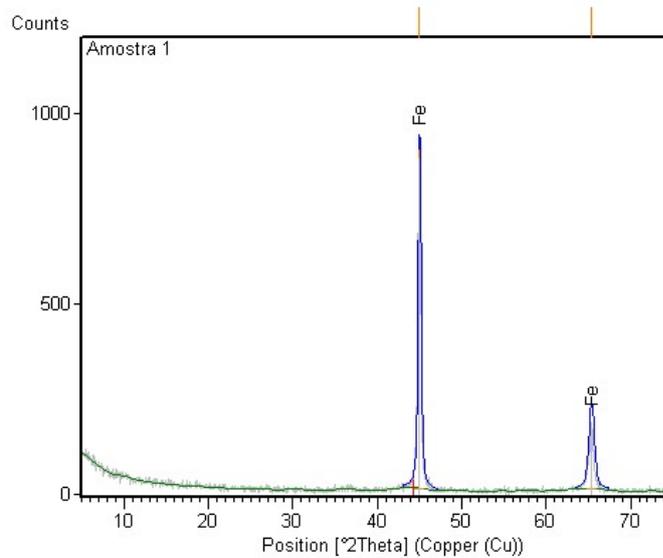


Figura 4.9 Difratograma de raios X da gota metálica obtida no interior da pelota.

No espectro de raios X da gota metálica novamente não se detectou a presença de carbono. Uma hipótese para este resultado é a presença de teores muito baixos de carbono, não perceptíveis para o feixe de raios X.

Na tabela 4.1 apresenta-se o resultado da análise obtida com o uso do Leco.

Tabela 4.1 Resultado da determinação do teor de C da gota com o Leco.

	Nº. amostras	Média	Desvio-padrão
Determinação % C	12	0,64	0,19

Os resultados da análise química indicam a presença de um teor de carbono médio de 0,64%. O elevado desvio-padrão obtido pode ser atribuído às próprias variações do processo de produção na planta piloto. Estes resultados nos permitem concluir que na temperatura de queima não há fusão total do metal. A 1300°C, com 0,64% C, a liga Fe-C passa para fase austenita, CFC. Nesta temperatura, considerando-se a presença dos elementos detectados na micro análise, podem-se ter as fases austenita + líquido, e com o movimento de rotação forno, se adquire a forma esférica.

A escória formada ficou aderida na parede interna da casca, devido à rotação do forno. Esta escória é formada pelas fases gúelenita – $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$, faialita – $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ e kirschsteinita $2(\text{Fe}\cdot\text{Ca})\text{O}\cdot\text{SiO}_2$, conforme apresentado no difratograma da Figura 4.10. A kirschsteinita faz parte do grupo da olivina. Neste grupo estão os minerais kirschsteinita e monticelita que têm estrutura ortorrômbica semelhante à da olivina. Estas fases se caracterizam por terem temperaturas líquidas inferiores às do processamento no forno rotativo.

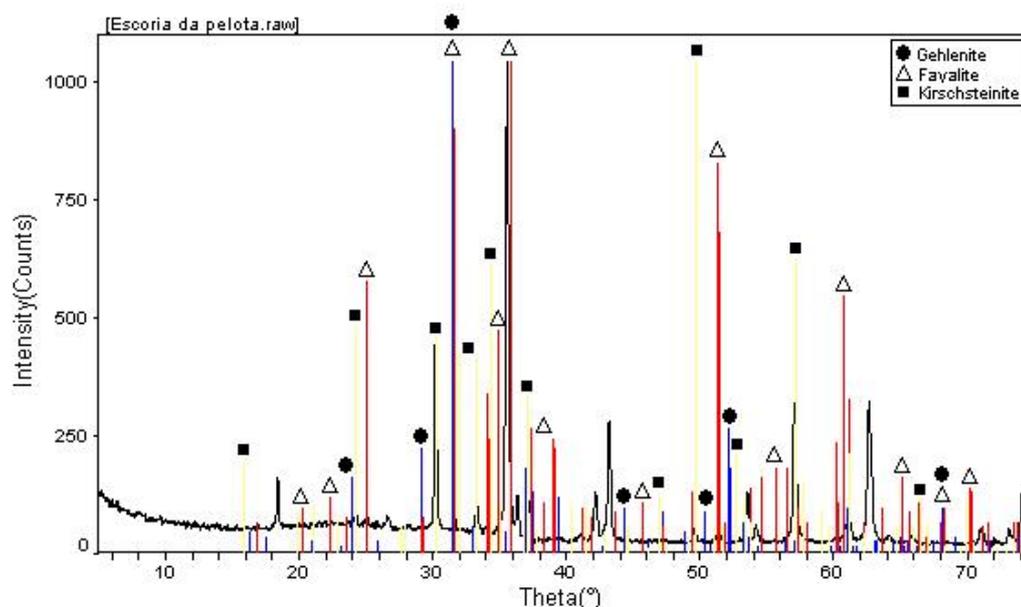


Figura 4.10 Difração de raios X da escória formada na parte interna da casca gerada no processo de auto-redução no forno rotativo.

Na figura 4.11 se apresenta o diagrama ternário FeO – CaO – SiO₂ com a indicação das principais fases presentes e suas respectivas temperaturas de fusão. Para a faialita a temperatura de fusão está próxima da isoterma de 1200°C. Para a olivina – kirschsteinita, as temperaturas de fusão variam de 1100°C a 1150°C. Estes valores são inferiores a temperatura de calcinação no forno rotativo.

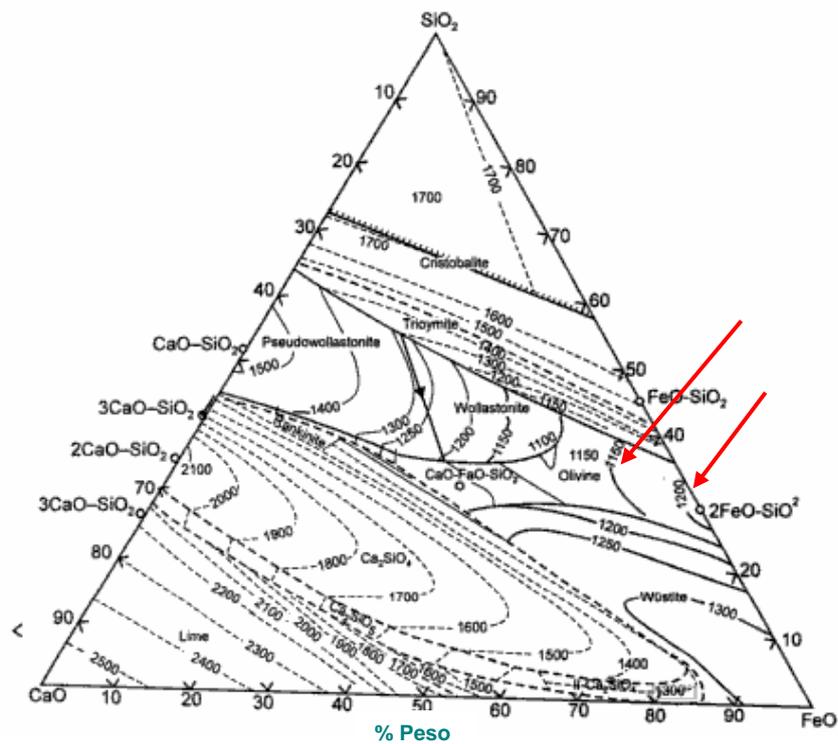


Figura 4.11 Diagrama ternário FeO- CaO – SiO₂, com as indicações das principais fases presentes na escória produzida no processo de auto-redução da PARTC a 1300°C.

O campo da gehlenita formada abrange as isotermas de 1300°C a 1500°C, conforme apresentado no diagrama ternário da figura 4.12.

A formação da camada de escória aderida à superfície interna da gota metálica, sugere que a gehlenita formada tem composição compatível com as

isotermas de menor ponto de fusão. Desta forma, na temperatura de 1300°C, no interior do forno rotativo de queima, tem-se a formação de líquido.

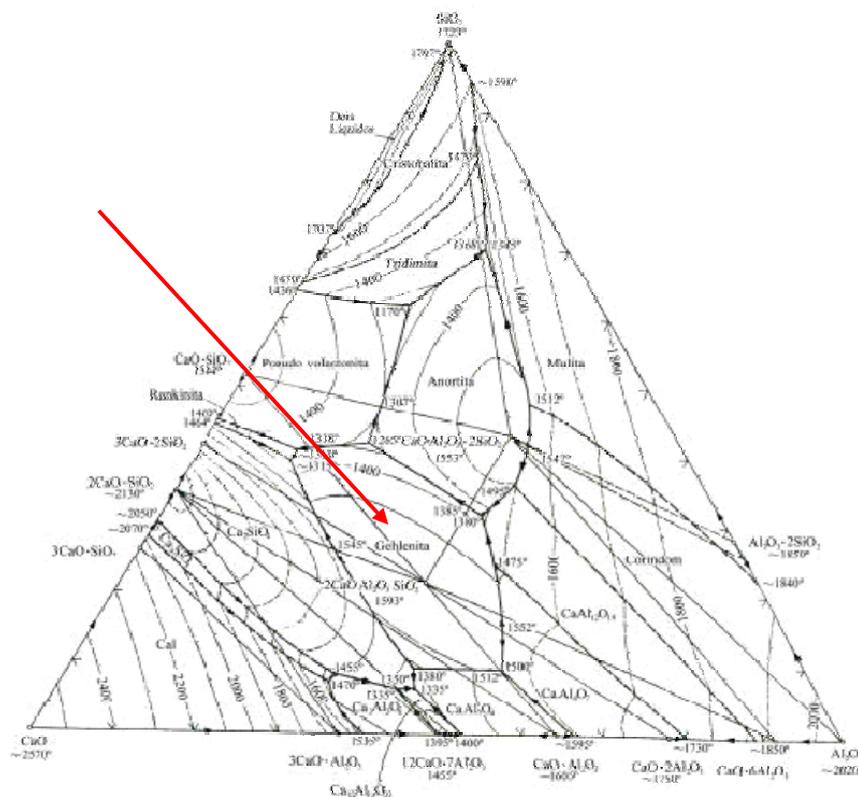
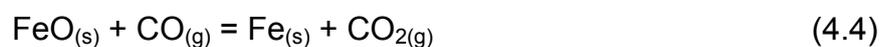
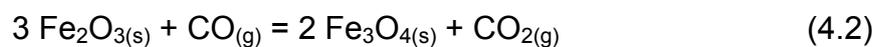
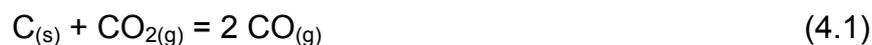
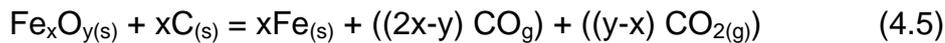


Figura 4.12 Diagrama ternário $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, com a indicação da fases gehlenita presente na escória produzida no processo de auto-redução da PARTC a 1300°C.

De posse das informações acima, pode-se propor o mecanismo da redução carbotérmica, ou auto-redução, das pelotas produzidas a partir de resíduos siderúrgicos portadores de ferro. O sistema de reações abaixo descreve o processo.





As etapas principais do mecanismo proposto são as seguintes:

- Reação de Boudouard (2.4)
- Transporte do CO através dos micro poros e dos defeitos gerados pelo rearranjo estrutural produzido na transformação da hematita (hexagonal) para magnetita (cúbica)
- Reação de redução via o intermediário gasoso – CO (4.2) a (4.4)
- O CO₂ gerado torna-se o reagente da reação de Boudouard (4.1)
- Redução direta dos óxidos de ferro pelo carbono em altas temperaturas (4.5)

Pode-se concluir então que a auto-redução ocorre segundo um modelo de reação sólido-sólido, via intermediário gasoso. Em temperaturas mais baixas, o processo é controlado pela reação de Boudouard. Nas temperaturas iguais ou maiores que 1300°C, o controle da reação global é misto: reação de Boudouard e redução direta dos óxidos de ferro pelo carbono.

As fases cristalinas presentes na escória formada têm temperatura de fusão na faixa de 1200°C.

4.1 Avaliação da Operação da Planta Piloto

Com o processamento contínuo das pelotas auto-redutoras, verificou-se o surgimento de um problema operacional no forno rotativo que, num primeiro momento, restringiu a produção em escala industrial.

Na saída do forno rotativo, próximo da região do queimador, região de temperaturas superiores a 1300°C, foi gerado um cascão. Este se iniciava a 1200 mm da saída, tinha sua espessura gradativamente aumentada nesta direção e abrangia todo o perímetro. A espessura máxima do cascão chegou a 300 mm. Este acúmulo de material criou uma barreira à saída das pelotas,

comprometendo a continuidade do processo de queima. A Figura 4.13 mostra a situação da saída do forno rotativo após uma semana de operação contínua.



Figura 4.13 Cascão formado na saída do forno rotativo.

Este forno foi revestido com duas camadas de concreto. Na primeira, de 40 mm, junto à carcaça, utilizou-se um concreto sílico-aluminoso isolante. Na camada de trabalho, com 75 mm, foi aplicado um concreto aluminoso da classe de 70% de Al_2O_3 . A folha de dados técnicos deste concreto se encontra no Anexo C.

Para se identificar o mecanismo de formação do cascão, realizou-se a difração de raios X na interface refratário-cascão, conforme apresentado na figura 4.14.

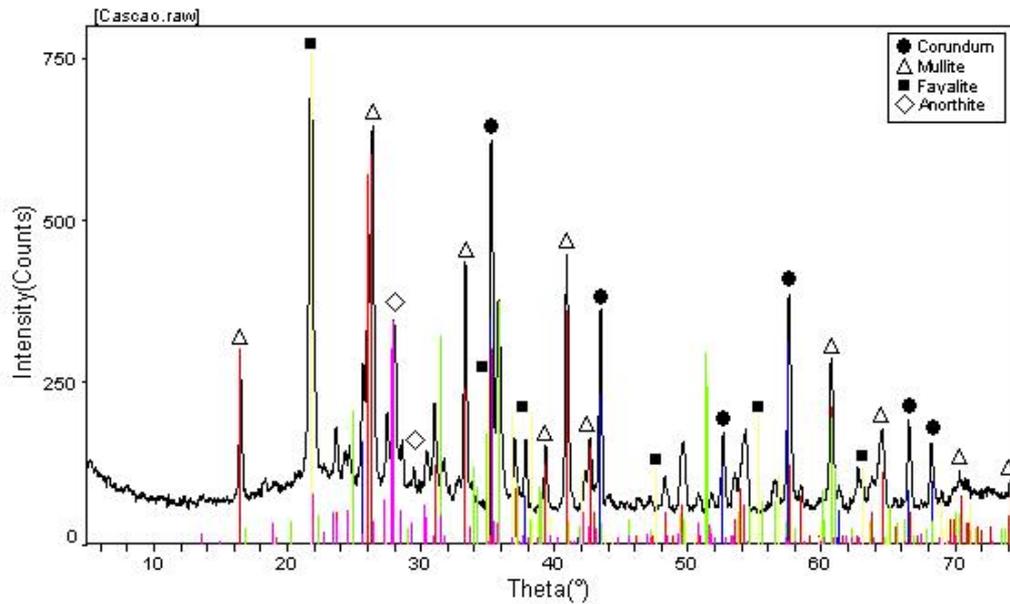


Figura 4.14 Difratoograma de raios X com as fases cristalinas presentes na interface refratário-cascão aderido no interior do forno rotativo.

Sendo o corindom, a mulita e a anortita constituintes do concreto aluminoso após uso, verifica-se que a fase cristalina gerada na interação pelota-refratário é a faialita. O mecanismo de formação deste neossilicato é apresentado na reação (4.6).



Na Figura 4.15 apresenta-se o diagrama ternário $\text{FeO}_n - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, com a indicação da fase faialita.

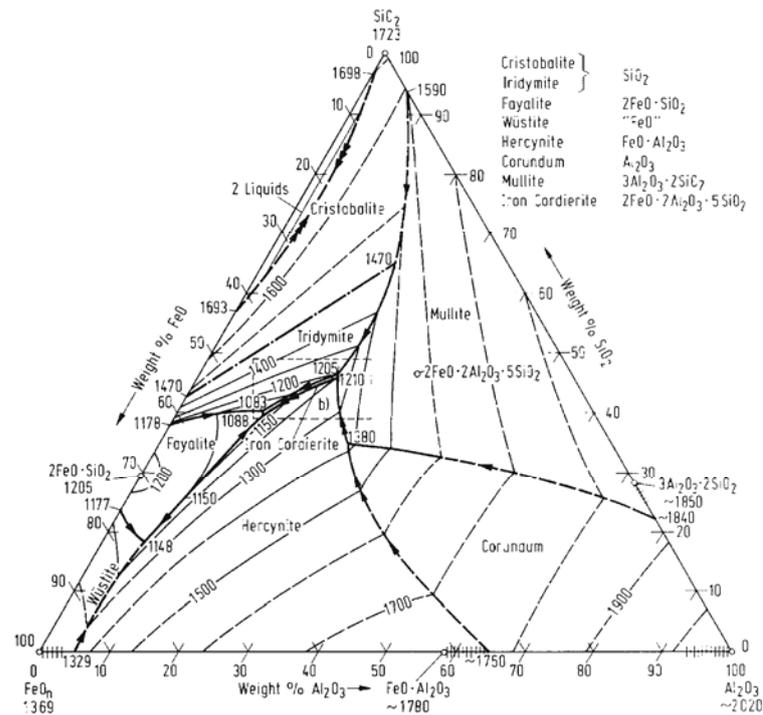
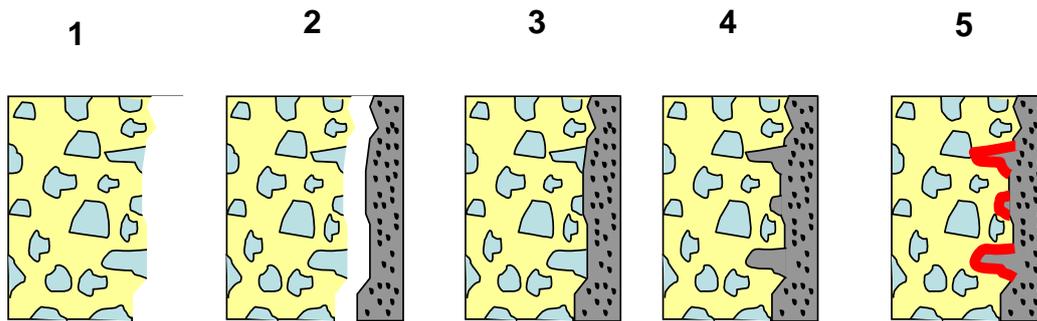


Figura 4.15 Diagrama ternário FeO_n – SiO₂ – Al₂O₃.

Observa-se que as isotermas da região da faialita estão em temperaturas iguais ou inferiores a 1200°C. Isto sinaliza que, na temperatura e operação do forno rotativo, este composto estará líquido, propiciando a penetração no refratário.

O mecanismo de formação do cascão pode ser descrito conforme apresentado na Figura 4.16.



1. Concreto refratário aluminoso
2. Concreto refratário + constituintes da pelota
3. Contato do concreto refratário com os constituintes da pelota
4. Penetração dos constituintes da pelota nos poros do concreto refratário
5. Nos poros tem-se a formação de nova fase, faialita, como produto da reação entre os constituintes da pelota e o concreto refratário e aderência do cascão.

Figura 4.16 Mecanismo de formação do cascão no interior do forno rotativo de queima das pelotas.

Este obstáculo, poderia ser contornado com a mudança do revestimento para um concreto com baixo teor de SiO_2 . O ponto determinante para se descontinuar com esta linha de trabalho foi a crescente restrição de gás siderúrgico no volume demandado para novos projetos da UPV, e o elevado custo do gás natural. Desta forma, partiu-se para o desenvolvimento de rotas alternativas para a reciclagem dos resíduos na forma de pelotas auto-redutoras secas, sem a etapa de queima, dentro da própria Usina.

A questão inicial foi definir as características de qualidade requeridas e, a partir daí, os parâmetros de processo adequados à produção de pelotas adequadas à utilização nos reatores siderúrgicos disponíveis.

Como a composição química já estava definida, **PARCT2**, as variáveis para avaliação da qualidade das pelotas foram a granulométrica e a resistência à compressão.

A granulometria é definida no disco pelletizador, através do ajuste dos parâmetros como a velocidade de rotação, a inclinação, posição dos raspadores e a área de alimentação do disco [52]. A resistência final das pelotas, suprimindo a etapa de queima, será dada após a secagem no forno horizontal. O perfil de temperatura ao longo do comprimento do forno horizontal é apresentado no gráfico da Figura 4.17.

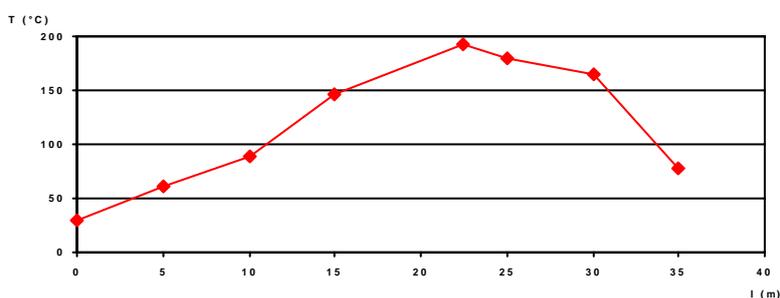


Figura 4.17 Evolução das temperaturas no forno horizontal de secagem.

Verifica-se uma etapa de aquecimento, uma temperatura máxima de 200°C a 23,0 m, e um resfriamento da pelota.

As pelotas secas no forno horizontal têm a distribuição granulométrica apresentada na figura 4.18. Verifica-se um valor médio de 9,78 mm, com um desvio-padrão de 2,30 mm. Esta dispersão pode ser atribuída a heterogeneidade granulométrica das matérias-primas utilizadas. De acordo com Martins [31], uma maior fração de pelotas auto-redutoras com menor diâmetro traz como impacto o aumento da taxa de reação global devido ao menor gradiente de temperatura entre a casca e o interior, favorecendo a reação de Boudouard.

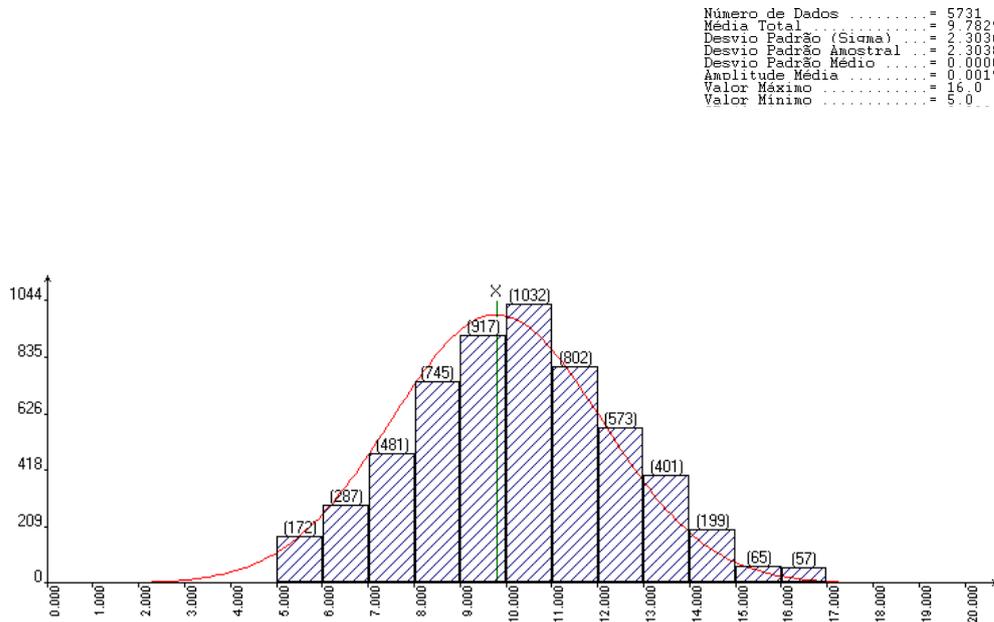


Figura 4.18 Evolução das temperaturas no forno horizontal de secagem.

Para qualquer processamento em reatores fora da planta piloto, as pelotas auto-redutoras secas necessitam de uma resistência mínima para suportar os impactos durante o manuseio, a abrasão durante as movimentações e a compressão durante a estocagem nos pátios, nos silos e enquanto carga no interior do reator siderúrgico.

Para tanto, seguindo o ensaio normalizado pela ISO 4700:1996 (E), obteve-se a distribuição de resistência à compressão apresentada na Figura 4.19.

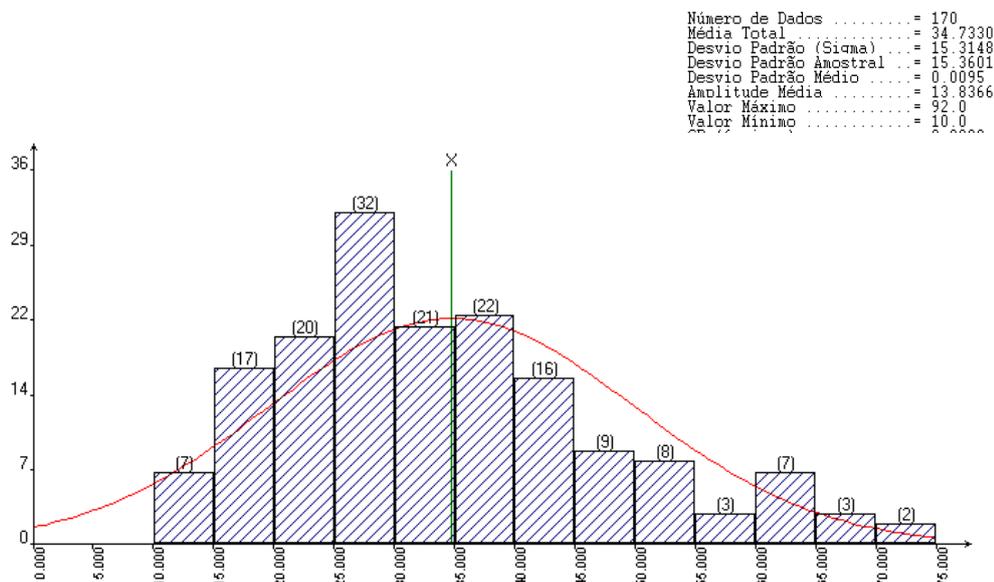


Figura 4.19 Distribuição da resistência à compressão das pelotas secas no forno horizontal – resistência (kg/pelota) x frequência.

Observa-se que a média da resistência à compressão média das pelotas secas é de 34,73 kg. A dispersão de valores, da ordem de 44% do valor médio, apesar de elevada, é inferior aquela observada nas pelotas queimadas convencionais. Para estas, os valores encontrados nas amostras colhidas no pátio da Siderúrgica, foram de 195 kg de média e um desvio-padrão de 98 kg.

Os valores encontrados para as pelotas secas são muito menores que aqueles encontrados na pelotas convencionais. Isto se explica por dois motivos principais: a granulometria mais grossa das matérias-primas, que geram uma maior porosidade e a supressão da etapa de queima, onde ocorre a sinterização das fases presentes. As pelotas convencionais são normalmente queimadas a 1200°C.

Tal fato impõe restrições ao manuseio e a estocagem, particularmente quanto à altura do silo de armazenagem.

Conhecendo-se estas características das pelotas **PARTC2** produzidas industrialmente na planta piloto, partiu-se para os testes laboratoriais. Na

primeira etapa foram feitas as análises térmicas com o objetivo de se determinar as temperaturas nas quais ocorrem as reações mais significativas.

A Figura 4.20 ilustra a análise térmica da pelota seca.

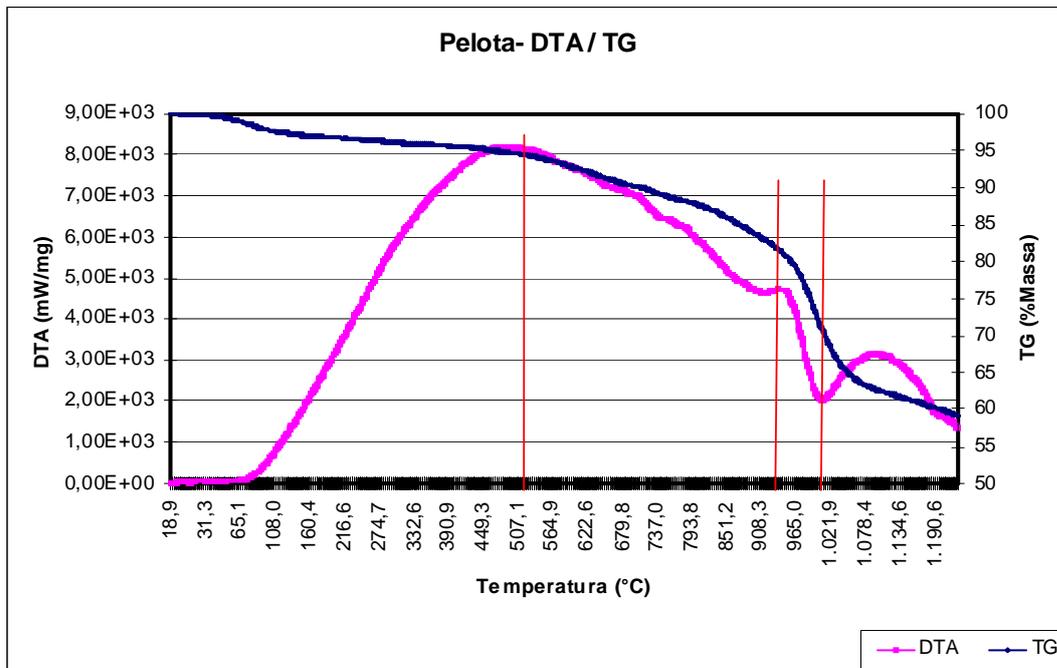


Figura 4.20 Curvas de DTA e TG da pelota PARTC2 seca – atmosfera: Ar 70%/N₂ 30%; velocidade de varredura: 0,8389 °C/min (10 K/min).

Os resultados indicam que a partir de 510°C se iniciam as reações endotérmicas, particularmente as reações de Boudouard e aquelas de redução dos óxidos presentes, ambas associadas a intensa perda de massa. Nas temperaturas de 910°C e de 1000°C se observa eventos exotérmico e endotérmico significativos, também associados a importante perda de massa. A 1070°C se retorna a linha de base da curva da análise termodiferencial.

De posse destes resultados estabeleceu-se as temperaturas de ensaio no forno mufla.

Três temperaturas foram adotadas: 1000°C, 1100°C e 1300°C. Os tempos utilizados foram 15, 30, 45 e 60 minutos. Com estes parâmetros definidos se identificaria o reator siderúrgico que pudesse prover a energia

adicional para ter-se a auto-redução, sem gerar qualquer interferência negativa ao processo siderúrgico.

A extensão das reações de auto-redução em cada binômio tempo-temperatura foi determinada através do teor de ferro presente no centro das pelotas. A Figura 4.21 apresenta a evolução deste teor de ferro, para cada temperatura de ensaio, obtido através de micro análise obtida com auxílio da microsonda EDS acoplada ao MEV.

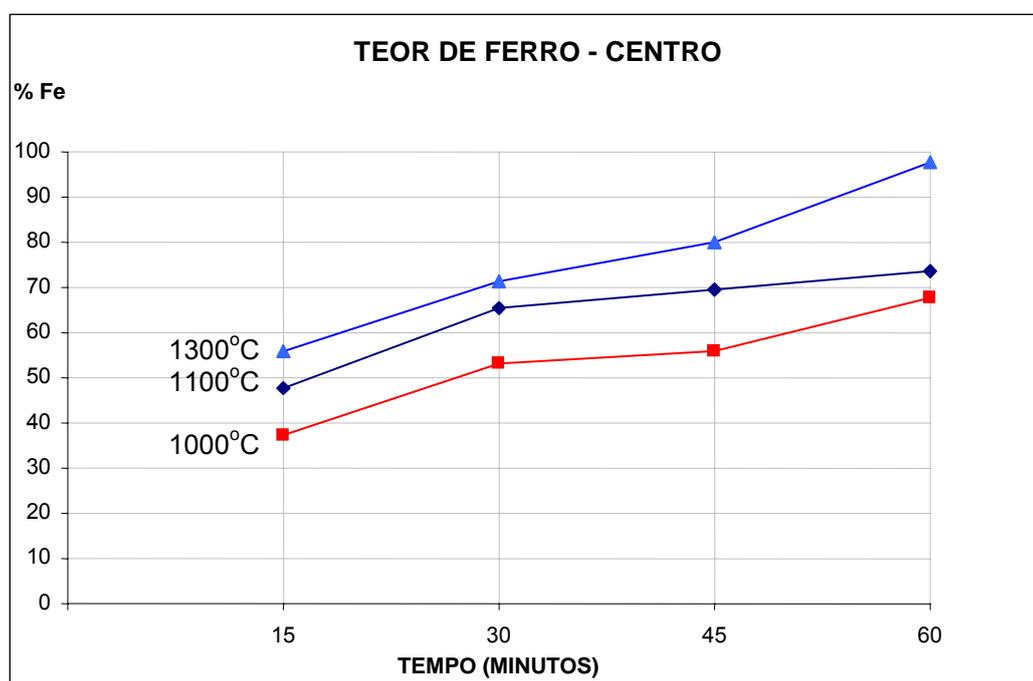


Figura 4.21 Variação do teor de ferro na porção central das pelotas ensaiadas no forno mufla.

Verifica-se que, para um mesmo tempo de ensaio, a quantidade de ferro obtida a 1000°C é a metade daquela obtida a 1300°C. Tal fato também ocorre no ensaio a 1100°C, porém em menor intensidade. Este comportamento sugere que no ensaio no forno mufla o mecanismo regulador das reações de redução é a difusão.

Por se tratar de um ensaio estático, não se observa a formação da gota metálica no interior da pelota aquecida a 1300°C. A figura 4.22 apresenta o mapeamento dos elementos da pelota ensaiada a 1300°C por 60 minutos.

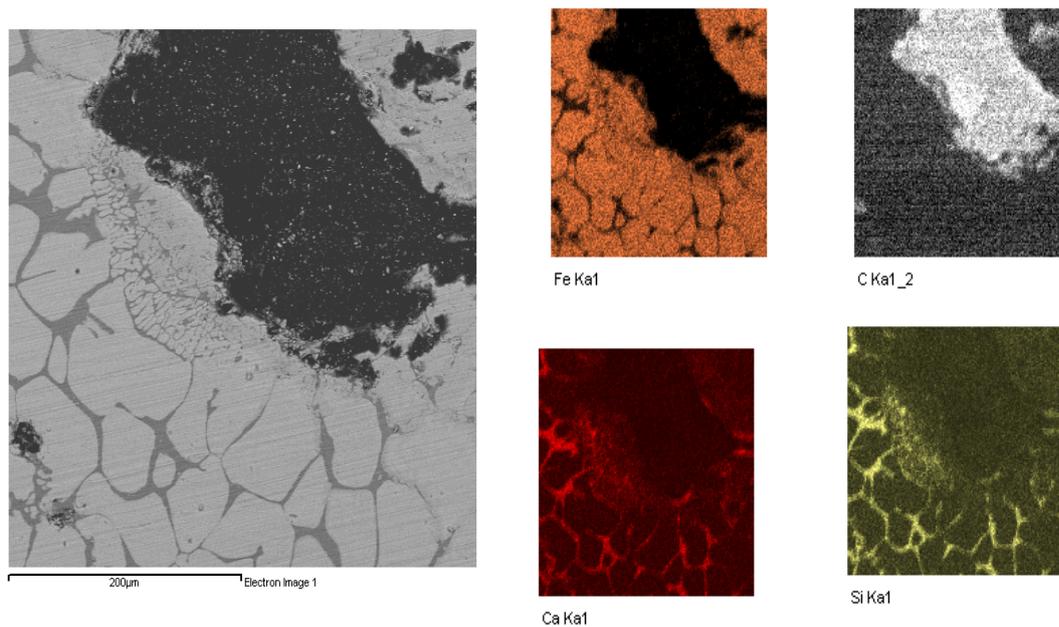


Figura 4.22 Microanálises de ferro, carbono, silício e cálcio na pelota ensaiada no forno mufla a 1300°C por 60 minutos.

Como se trata de teste estático, observa-se claramente a formação dos grãos de ferro, circundados por uma escória, constituída basicamente por sílica e óxido de cálcio. Na região mais escura, observa-se ainda uma concentração de carbono, que pode ser atribuído ao material utilizado na preparação da amostra. De posse destes resultados pode-se concluir que a temperatura adequada para se ter a completa auto-redução das pelotas com composição química PARTC2 é igual ou maior que 1300°C.

Estes resultados indicam a utilização das pelotas auto-redutoras em dois reatores siderúrgicos: nos conversores utilizados no refino do aço na Aciaria e/ou nos carros-torpedo, utilizados no transporte do gusa dos alto-fornos para a aciaria. Nestes dois equipamentos há a possibilidade de se ter a existência dos dois mecanismos: auto-redução e fusão redução, o que otimizará a metalização.

4.2 Testes Industriais

➤ Nos Conversores da Aciaria:

Os primeiros testes industriais com a utilização das pelotas auto-redutoras secas foram feitos nos conversores de 230,0 t da Aciaria, conforme apresentado na Figura 4.23.

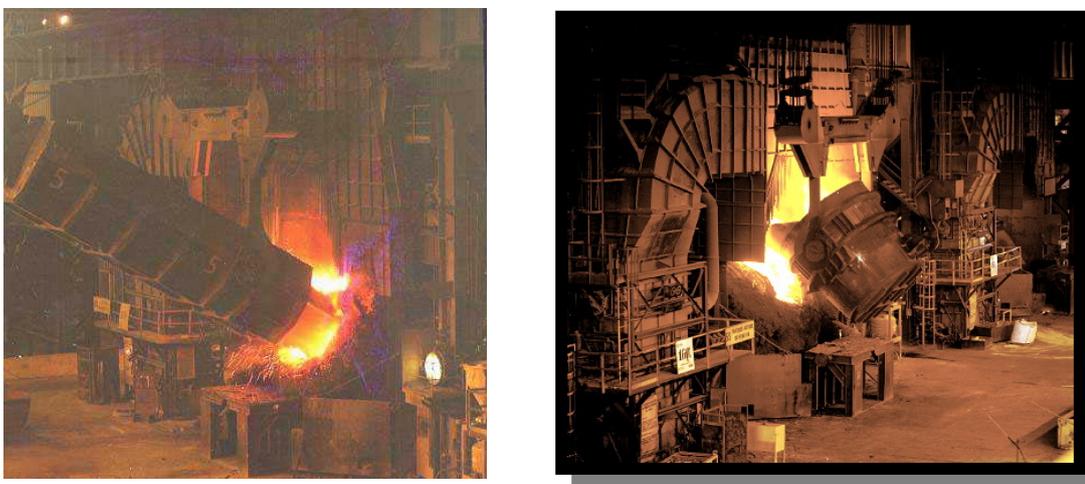


Figura 4.23 Carregamento de sucata e gusa no conversor da Aciaria onde foram realizados os testes com a utilização das pelotas auto-redutoras secas.

As pelotas foram ensiladas e adicionadas no fundo dos conversores, entre o término da etapa de proteção dos refratários com escória e o início do carregamento da sucata. A temperatura entre estas etapas é de cerca de 1500°C. O tempo entre a adição das pelotas e o carregamento do gusa é, no mínimo, de 8 minutos. Foram adicionadas 1,5 t de pelotas em 20 corridas. A utilização foi em seqüência num mesmo conversor, perfazendo um total de 30,0 t testadas.

Avaliando os impactos no peso de aço das corridas, não se observou nenhuma alteração perceptível. Este resultado pode ser atribuído à resistência mecânica insuficiente às etapas de manuseio da pilha, transporte e

transferência para a correia transportadora na estação de descarga, armazenagem nos silos e o carregamento.

Os silos da Aciaria LD da CSN têm 100m^3 de volume. A distância do topo à base é de 11,42m. A altura da mesa vibratória, instalada na base do silo, até o fundo do conversor é de 33,3m. Desta forma, a maior parte das pelotas já chegava totalmente fragmentada na base do silo. Por restrições ambientais, todo o carregamento dos conversores é feito com o ventilador de tiragem forçada (VTF) ligado. Este VTF possibilita a sucção de até 120g de particulados/ Nm^3 de gás.

Portanto, pode-se inferir que fragmentação das pelotas foi excessiva e que tais fragmentos gerados não chegaram ao fundo do conversor. Foram arrastados pelo VTF para o sistema de limpeza de gases. Assim, a quantidade de pelotas que realmente reagiu foi insuficiente para trazer qualquer impacto no volume de aço produzido.

Uma alternativa para se solucionar este problema foi a utilização das pelotas auto-redutoras em embalagens metálicas fechadas, conforme apresentado na Figura 4.24. Estas seriam dispostas em vagões ferroviários, içadas com eletro-imãs e carregadas na caixa de sucata. Seriam carregadas nos conversores em conjunto com toda a sucata metálica usada no processo de refino do aço. O custo e a indisponibilidade de tambores metálicos na quantidade demandada para o projeto impediu a adoção desta alternativa, já utilizada na CSN para a reciclagem da lama grossa de Aciaria. Partiu-se para a utilização de embalagens metálicas feitas com sucata. Apesar da viabilidade técnica, o custo destas embalagens também inibiu o prosseguimento desta forma de aplicação.



Figura 4.24 Testes de manuseio com eletro-imã da embalagem metálica com as pelotas auto-redutoras.

➤ Nos Carros-Torpedo:

Outra alternativa de aplicação das pelotas auto-redutoras secas é nos carros-torpedo, que transportam o gusa líquido produzido nos alto-fornos para a Aciaria. A CSN dispõe de 26 carros-torpedo, com 350 t de capacidade unitária.

Para se avaliar a viabilidade técnica desta rota de aplicação das pelotas auto-redutoras, inicialmente foram realizados 10 testes de adição em um mesmo carro-torpedo. As pelotas foram colocadas em embalagens plásticas com 500 kg de capacidade, transportadas até a área dos testes e depositadas no interior de um carro torpedo vazio. A temperatura interna de um carro-torpedo em ciclo operacional, quando vazio, varia de 1300°C até 800°C, dependendo do tempo decorrido após o cambamento do gusa.

A Figura 4.25 mostra fotografias dos testes preliminares nos carros torpedo em ciclo operacional.



Figura 4.25 Testes iniciais da adição das pelotas auto-redutoras secas no carro-torpedo. A – adição, B – pelotas no interior do CT, C – produção do metal.

A figura 4.25 – C mostra o escoamento do metal obtido. Isto confirma a auto-redução das pelotas e a fusão do metal produzido. Estes resultados indicaram que é possível aproveitar o calor contido nos refratários dos carros-torpedo vazios. A energia fornecida é suficiente para ativar as reações de auto-redução e produzir metal líquido. A fração de pelotas reduzidas dependerá diretamente da temperatura dos refratários. O tempo entre a retirada da escória e o novo enchimento do carro-torpedo com gusa é superior a 120 minutos.

O mecanismo deste processo é descrito na Figura 4.26. O calor contido nos refratários do carro torpedo fornece a energia de ativação necessária ao processo de auto-redução.

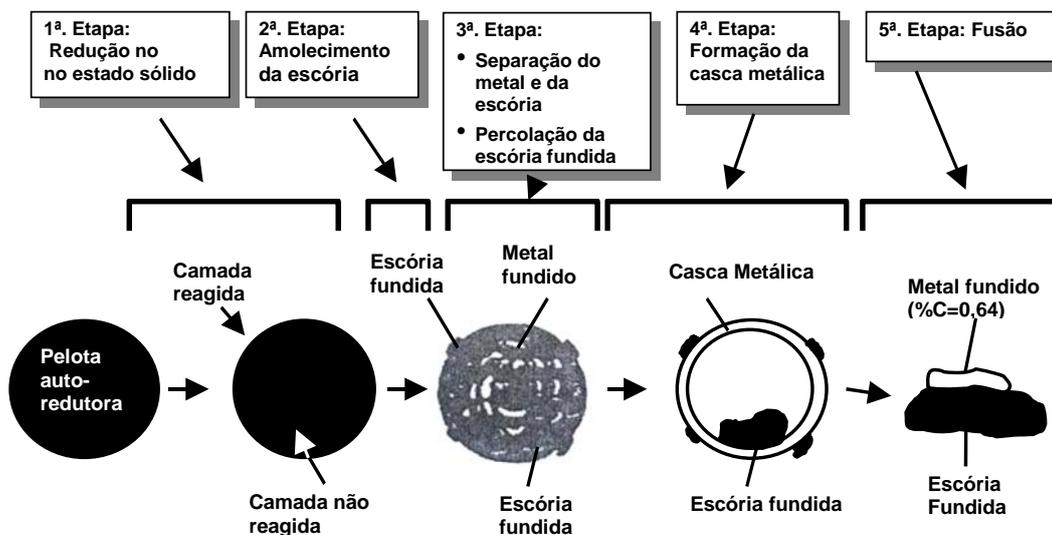


Figura 4.26 Mecanismo proposto para a auto-redução das pelotas no carro-torpedo.

Na micrografia da figura 4.27, apresenta-se a confirmação da existência da 4ª e 5ª etapas do mecanismo de auto-redução proposto.



Figura 4.27 Micrografia da pelota com a casca metalizada, contornada por escória e metal fundidos.

Quando do enchimento dos carros-torpedo tem-se ainda a possibilidade de ter-se o processo de fusão-redução das porções não reagidas, caso existentes.

Com a ocorrência dos dois processos, em seqüência, tem-se a maximização da metalização. Ao término do processo, a escória formada sobe, incorporando-se à escória do alto-forno e o metal se mistura com o gusa, conforme apresentado na Figura 4.28.

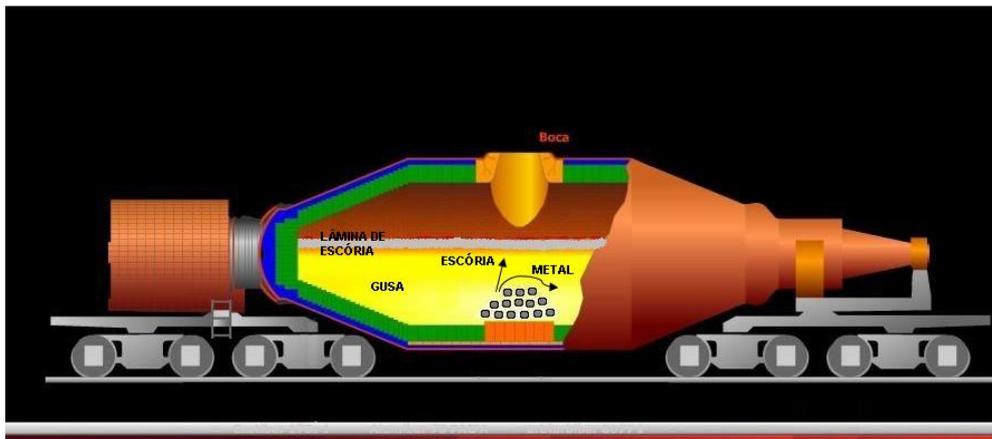


Figura 4.28 Etapas de auto-redução e fusão-redução das pelotas no carro-torpedo, conforme mecanismo proposto.

Diante deste resultado positivo, partiu-se então para a realização de testes contínuos, visando avaliar os impactos desta rota de reciclagem de forma completa. Num período de 6 meses foram feitas 300 adições de 500 kg de pelotas auto-redutoras no carro-torpedo nº2.

As adições foram feitas na estação onde são colocados os retentores de escória nos carros torpedo. Ela dispõe de uma talha de 2,0 t, uma plataforma da altura do carro torpedo e é operada 24 h por dia. Todo carro torpedo cheio ou vazio para nesta estação. Quando cheio, para colocar o retentor. Quando vazio, para retirá-lo.

Nestes testes, as pelotas foram adicionadas sobre a escória remanescente, suprimindo-se a etapa de cambamento deste carro-torpedo. Os principais pontos de atenção foram a reação quando do enchimento do carro-torpedo com gusa sob os altos-fornos, “splashing” e os danos aos refratários.

A figura 4.29 apresenta fotografias desta etapa dos testes na estação de retentores de escória.



Figura 4.29 Adição das pelotas auto-redutoras na estação dos retentores de escória.

Não foram constatados quaisquer problemas no carro torpedo 2. Quer seja nos 300 enchimentos com gusa, quer seja nos refratários. As verificações nos refratários foram realizadas a quente, através da inspeção visual em cada ciclo, através da termografia e na temperatura ambiente, na oficina de carros torpedo. Estes resultados permitiram a evolução do projeto para o uso contínuo das pelotas em escala industrial.

Para a utilização das pelotas auto-redutoras em escala industrial nos carros-torpedo, fez-se necessário a construção de uma estação de adição dedicada a este fim. Esta instalação conta com:

- a) Uma estação de recebimento.
- b) Uma correia transportadora.
- c) Um silo de adição com 12 m^3 de volume, o que permite armazenar até 40,0 t de pelotas. A altura do topo à base é de 5 m e da base até o fundo dos carros torpedo é de 4,6 m. Ele está posicionado sobre a linha férrea utilizada pelos carros torpedo vazios, quando se dirigem para o enchimento nos altos-fornos 2 e 3 da CSN.

Na figura 4.30 apresenta-se fotografias da estação de adição, desde o abastecimento das pelotas, o silo, o posicionamento e a adição e as pelotas no interior do carro-torpedo.



Figura 4.30 Detalhes da estação de adição das pelotas auto-reduzoras nos carros-torpedo => A – Descarga das pelotas, B – Carro torpedo posicionado, C - Adição, D – Pelotas no fundo do carro torpedo.

São adicionados 1.000 kg de pelotas em cada carro-torpedo. O rendimento mássico é de 50%, isto é, para cada 1.000 kg de pelotas obtém-se 500 kg de metal.

Com a produção em escala piloto, o preço do metal obtido equivale a 70% do valor da sucata externa adquirida para Aciaria LD. Aumentando-se a escala de produção, esta relação se tornará cada vez mais atrativa.

Esta rota de reciclagem já está em uso desde maio de 2007, sem qualquer efeito colateral negativo para o processo de transporte de gusa. A

única restrição existente é a disponibilidade das pelotas. O gargalo está na capacidade de produção da planta piloto, hoje limitada a 500 t por mês.

Ainda assim, tem-se mensalmente um incremento de 250 t de gusa na produção da CSN.

Esta rota de reciclagem de resíduos siderúrgicos portadores de ferro é inédita na siderurgia mundial. Nela os processos de auto-redução e de fusão-redução ocorrem em seqüência, maximizando o rendimento metálico. Este é mais um fruto da parceria CSN-UFSCar.

O sucesso deste projeto já motivou os estudos para a construção de uma nova planta de pelletização, para 500 kt/ano, destinada ao processamento de todos os resíduos portadores de ferro gerados na CSN.

5 CONCLUSÕES

O presente trabalho trouxe algumas contribuições para a reciclagem de resíduos siderúrgicos portadores de ferro:

- A utilização da lama de alto-forno em larga escala só se mostrou viável com a separação da fração mista, rica em zinco, dos concentrados e ferro e carbono.
- O óxido de ferro gerado na Unidade de Recuperação de Ácido – URA, é hematítico e tem uma granulometria extremamente favorável à pelotização.
- A carepa de laminação, com sua mistura de óxidos de ferro, predominância da wustita, têm um teor de ferro muito elevado. Porém a morfologia lamelar da carepa primária e a granulometria mais grosseira, limita sua participação na composição da pelota.
- O aporte de redutor, via concentrado de carbono obtido da lama de alto-forno, na razão C_{fixo}/F_{etotal} de 0,38, foi adequado a metalização total das pelotas.
- O aglomerante utilizado foi a cal calcítica. Os finos deste fundente, obtidos como subproduto do peneiramento e submetidos a uma etapa de moagem na própria planta de calcinação se mostraram adequados a prover as características mecânicas necessárias à pelota.
- A eliminação das etapas de adequação granulométrica dos resíduos forçou o desenvolvimento de uma rota de reciclagem inédita para os resíduos siderúrgicos portadores de ferro.

- A utilização das pelotas secas, contribuiu para redução do consumo de gás siderúrgico. Com isso reduziu-se o custo e produção das pelotas e a compra de gás natural pela CSN.
- O rendimento mássico das pelotas auto-redutoras secas foi bastante alto, superior a 85%.
- Na utilização das pelotas em carros torpedo tem-se a ocorrência dos processos de auto-redução e de fusão redução, em seqüência, maximizando a metalização.
- Com este trabalho desenvolveu-se um processo inédito de reciclagem dos principais resíduos gerados nas siderúrgicas integradas, viável técnica e economicamente.
- A utilização deste processo em escala industrial já está consolidada na Usina Presidente Vargas, da Companhia Siderúrgica Nacional.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] International Iron and Steel Institute. **Media Release**. Janeiro, 2008.
- [2] ÇAMCI, L.; AYDIM, S.; ARSLAN, C. Reduction of iron oxides in solid wastes generated by steel works. **Turkish Journal of Engineering and Environment Science**. 2002. p.37-44.
- [3] LU, W; HUANG, D. The evolution of Iron making process based on coal containing iron ore agglomerates. In: ISIJ INTERNATIONAL. Vol. 41. N° 8. 2001. p.807-812.
- [4] GUDENAU, H.W.; et al. Research in the reduction of iron ore agglomerates including coal and C-containing dust. In: ISIJ INTERNATIONAL. Vol. 45. 2005. p. 603-608.
- [5] PENA, J.C. Aglomeração de minérios de ferro, físico-química metalúrgica. In: I.1.1 – I.1.53, ABM. 1994.
- [6] SILVA, M.J. O lixo que vira aço. In: METALURGIA E MATERIAIS, ABM. Abril, 1999. p 144-148.
- [7] NASCIMENTO, R.C.; et al. Caracterização de resíduos de aciarias a oxigênio visando à reciclagem por auto-redução. In: XXIX SEMINÁRIO DE REDUÇÃO E MINÉRIO DE FERRO, ABM. 1998. p. 269-285.
- [8] D'ABREU, J.C.; OLIVEIRA, L.F.R.; BENTES, M.A.G. Auto-redução de briquetes de resíduos siderúrgicos. In: XXX SEMINÁRIO DE REDUÇÃO E MINÉRIO DE FERRO, ABM. 1999. p. 441-451.
- [9] ASSIS, P.S.; SAMPAIO, R.D. Novos processos de produção de ferro primário. In: ABM. São Paulo – SP. 1995.
- [10] TENÓRIO, J.A.; OLIVEIRA, J.R.; ASSIS, P.S. Redução de minérios: consolidação do estudo de novos processos. In: METALURGIA E MATERIAIS, ABM. Outubro, 1999. p 515.

- [11] ITAYA, H.; et al. Development of a smelting-reduction process for steelmaking dust recycling. In: LA REVUE DE METALLURGIE – CIT. Janeiro, 1997. p 63-70.
- [12] GUDENAU, H.W.; LUKAT, B.; STOESSER, K. Recycling of agglomerated dusts of the iron and steel industry with embedded carbon. In: STEEL RESEARCH. Vol. 69. N° 10-11. 1998. p. 391-397.
- [13] SANTOS, D.M.; et al. Análise cinética de reciclagem de pós de aciaria a oxigênio na forma de pelotas auto-redutoras, obtidas por técnica de otimização linear em elevadas temperaturas. In: XXXI SEMINÁRIO DE FUSÃO, REFINO E SOLIDIFICAÇÃO, ABM. 2000.
- [14] NASCIMENTO, R.C.; MOURÃO, M.B.; TAKANO, C. Caracterização e viabilização para reciclagem de resíduos sólidos siderúrgicos. In: 55^o CONGRESSO ANUAL DA ABM. 2000.
- [15] TAKANO, C.; NASCIMENTO, R.C.; MOURÃO, M.B. Recycling of solid wastes containing iron from integrated steelmaking plant. In: SECOND JAPAN-BRAZIL SYMPOSIUM ON DUST PROCESSING – ENERGY – ENVIRONMENT IN METALLURGICAL INDUSTRIES. 2000.
- [16] MOLLOOSSEAU, C.L.; FRUEHAN, R.J. Waste oxide generated during oxygen steelmaking. In: STEELMAKING CONFERENCE PROCEEDINGS. 2000. p 303-313.
- [17] REIS, W.L.C.; VIEIRA, A.T.O.; ECHTERNACHT, J.H. Produção piloto de pelotas a partir da lama fina de aciaria e óxido de ferro sintético gerado na decapagem ácida da CSN. In: XXXVII SEMINÁRIO INTERNACIONAL DE FUSÃO, REFINO E SOLIDIFICAÇÃO DA ABM. 2006.
- [18] TAKANO, C.; et al. A reciclagem de resíduos siderúrgicos sólidos. In: SEMINÁRIO NACIONAL SOBRE REUSO/RECICLAGEM DE RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS, SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE DO ESTADO DE SÃO PAULO. São Paulo – SP. 2000.
- [19] Curso de Redução do Minério e Ferro. ABM. 2003.

- [20] FRENAY, J.; FRELAY, S.; HISSEL, J. Zinc and lead recovery from EAF dusts by caustic soda process. In: ELECTRIC FURNACE CONFERENCE, 44. Proceedings. Warrendale- ISS. Dallas, EUA. 1986. p. 417- 421.
- [21] ZUNKEL, A.D.; SCHIMITT, R.J. Review of electric arc furnace dust treatment processes and environmental regulations. In: ELECTRIC FURNACE CONFERENCE, 53. Proceedings. Warrendale, ISS Orlando, EUA. 1995. p. 147-158.
- [22] SAITO, Y. Direct reduction process for recycling steel plant waste fines. In: IRON MAKING CONFERENCE, 34. Proceedings. Warren dale, Iss. Toronto, Canadá. 1975. p. 464-481.
- [23] TEDJAR, F. Recupac Process, a New Friendly environment solution for recycling EAF Dusts. In: XXXIVI SEMINÁRIO DE REDUÇÃO E MINÉRIO DE FERRO, ABM. 2004. p. 441-451.
- [24] IGUCHI, Y.; FANMING, M.; HIURA, M. Reaction enhancing mechanism in iron ore-carbonaceous material composite pellets heated at elevated temperature. In: FOURTH JAPAN-BRAZIL SYMPOSIUM ON DUST PROCESSING- ENERGY-ENVIRONMENT IN METALLURGICAL INDUSTRIES. Proceeding, EPUSP. São Paulo – SP. 2002. p. 77-78.
- [25] FRUEHAN, R.J. The rate of reduction of iron oxides by carbon. In: METALLURGICAL TRANSACTIONS. Vol. 8 B. Junho, 1977. p. 279-286.
- [26] BALDWIN, B.G. The mechanism of reduction on iron oxides by colid coke. In: JOURNAL OF THE IRON AND STEEL INSTITUTE. Janeiro, 1955. p.30-36.
- [27] TIWARI, P.; BANDYPADHYAY, D.; GHOSH, A. Kinetics of gasification of carbon and carbothermic reduction of iron oxide. In: IRON MAKING AND STEELMAKING. Vol.19. N° 6. 1992. p.464-468.
- [28] THURNHOFER, A.; et al. In: ISIJ INTERNATIONAL. Vol. 45, 151-157. 2005.

- [29] COSTA PEREIRA, E.A. In: THÈSE EN VUE L' OBTENTION DU GRADE DE DOCTER EN SICIENCES APPLIQUÉES, UNIVERSITE DE LIEGE. 1992.
- [30] NASCIMENTO, R.; MOURÃO, M.; CAPOCCHI, J. Microstructures of self – reducing pellets bearing iron ore and carbon. In: ISIJ INTERNATIONAL. Vol. 37. N^o 11. 1997. p. 1050-1056.
- [31] MARTINS, K.M. Dissertação de Mestrado. Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC–Rio. Rio de Janeiro – RJ. 2002.
- [32] AGRAWAL, B.; PRASAD, K.; SARKAR, S. Cold ore-coal composite pellets for sponge ironmaking – Part 1. In: LABORATORY SCALE DEVELOPMENT, IRONMAKING AND STEELMAKING. Vol. 27. N^o 6. 2000. p. 421-425.
- [33] TURKDOGAN, E.; VINTERS, J. Reducibility of iron ore pellets and effect of additions. In: CANADIAN METALLURGICAL QUARTELY. Vol. 12. N^o 1. 1973. p. 9-21.
- [34] AJERSCH, F. Chemical and physical characteristic affecting the reduction kinetics of iron oxide pellets with solid carbon. In: CANADIAN METALLURGICAL QUARTERLY. Vol. 26. N^o 2. 1987. p. 137-144.
- [35] RAO, Y. The kinetics of reduction oh hematite by carbon. In: METALLURGICAL TRANSACTIONS. Vol. 2. Maio, 1971. p.1439-1447.
- [36] SRINIVASAN, N. S.; LAHIRI, A.K. Studies on the reduction of hematite by carbon. In: METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS B. Vol. 8 B. Março, 1977. p.175-178.
- [37] RAY, S. K.; et al. Evaluation of powders generated in BOF. In: JOURNAL OF AIR AND WASTE MANAGEMENT ASSOCIATION. Vol. 47. Junho, 1997.
- [38] OLIVEIRA, J.R.; TENÓRIO, J. A. S.; ASSIS, P. S. Smelting- Reduction: Uma alternativa para produção de gusa, aço e ferro ligas. In: METALURGIA & MATERIAIS, ABM. Caderno Técnico. Vol. 54. N^o 482. Novembro/Dezembro, 1998. p.580-581.

- [39] D' ABREU, J.C. Auto-Redução: Uma tecnologia para a siderurgia moderna. In: METALURGIA E MATERIAIS, ABM. Caderno Técnico. Vol. 54. N° 482. Novembro/ Dezembro, 1998. p.579.
- [40] LEE, J. C.; MIN, D. J.; KIM, S.S. Reaction mechanism on the reduction of iron ore by solid carbon. In: METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS B. Vol. 28B. Dezembro, 1997. p.1019-1028.
- [41] PRAKASH, S.; DHINDAW, B. K.; SENGUPTA, S. Smelting reduction of prereduced iron ore. In: IRONMAKING AND STEELMAKING. Vol. 24. N° 6. 1997. p. 468-475.
- [42] SATO, A.; et al. Melting rate on iron oxide pellets into iron melt. In: TRANSACTIONS ISIJ. Vol. 21. 1981. p.879-886.
- [43] SATO, A.; et al. Effect of the kind of iron oxide in reduced iron pellets on the melting rate into iron melt. In: TRANSACTIONS ISIJ. Vol. 21. N 66-70. 1981.
- [44] KRISHNA MURTHY, G. G.; ELLIOTT, J. F. Reduction of $Fe_x O_y$ pellets with liquid Fe-C melts and determination of rate mechanism. In: EPD CONFERENCE TMS. 1992. p.867- 884.
- [45] GOSWAMI, M. C.; PRAKASH, S.; SARKAR, S. B. Kinetics of smelting reduction of fluxed composite iron ore pellets. In: TEEL RESEARCH. Vol. 70. N° 2. 1999. p.41-45.
- [46] HARA, Y.; et al. Développement d'un procédé de fusion – réduction pour le recyclage des poussières de four électrique. In: LA REVUE DE MÉTALLURGIE – CIT. Março, 1998. p.369-376.
- [47] MIN, D.J.; FRUEHAN, R.J. Rate of reduction of FeO in slag by Fe-C drops. In: METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS B. Vol. 23 B. Fevereiro, 1992. p.29-37.

- [48] DANCY, T. E. The kinetics of the reduction of iron oxide above 1400°C. In: JOURNAL OF THE IRON AND STEEL INSTITUTE. Setembro, 1951. p.17-23.
- [49] MAC RAE, D.R. Kinetic and mechanism of the reduction of solid iron oxides in iron-carbon melts from 1200 to 1500°C. In: JOURNAL OF THE IRON AND STEEL INSTITUTE. Setembro, 1951. p.17-23.
- [50] LLOYDE, G. W.; YOUNG, D. R.; BAKER, L.A. Reaction of iron oxide with iron-carbon melts. In: IRONMAKING AND A STEELMAKING (QUARTERLY). N° 6. 1975. p.49-55.
- [51] ENGELLEITNER, W.H. Binders: how they work and how to select one. In: POWER AND BULK ENGINEERING. Fevereiro, 2001.
- [52] DA SILVA, C.E.A. Estudo dos fatores que influenciam a formação e a qualidade de pelotas cruas de minérios hematíticos. In: IV SIMPÓSIO BRASILEIRO DE MINÉRIO DE FERRO, ABM. 2003. p. 654-662.
- [53] SASTRY, K.V.S.; FUERSTENEAU, D.W. Kinetic and process analysis of the agglomeration of particulate materials by green pelletization. In: 2nd INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON AGGLOMERATION – AGGLOMERATION 77. PROCEEDINGS. American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers. Nova Iorque, EUA. 1977. p.381-402.
- [54] MEYER, K. Pelletizing of Iron Ores. In: SPRINGER-VERLONG. Berlim, 1980. p.303.
- [55] WYNUYCKYJ, J.R. Microstructure and Growth Mechanisms in alletizing. In: SIXTH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON AGGLOMERATION. Nagoya, 1993. p.143-159.
- [56] GEORGE, H.D.; BOARDMAN, E.B. IMS-Grangcold alletizing system for steel mill waste material. In: IRON AND STEEL ENGINEER. Vol. 50. N° 11. p. 60-64.

- [57] CHAUBAL, P. C.; O'KEEFE, T.J.; MORRIS, A.E. Sulphation and removal of zinc from electric steelmaking furnace flue dusts. In: IRONMAKING AND STEELMAKING. Vol. 9. N° 6. 1982. p.258-266.
- [58] AHMED, Y.M.Z.; KHERDR, M.H.; MOHAMED, O.A; SHALABI, M.E.H. The role of calcium Hydroxide in the production of iron oxide (millseale) pellets, fizykochemiczne problemy mineralurgii, 31. 1997. p.31-41.
- [59] SHIMIZU, M.; NISHIOKA, K.; MAEDA, T. Rapid reduction and melting of carbon composite iron ore pellets on high temperature. In: FOURTH JAPAN- BRAZIL SYMPOSIUM ON DUST PROCESSING – ENERGY-ENVIRONMENT IN METALLURGICAL INDUSTRIES. Proceeding, EPUSP. São Paulo - SP. 2002. p. 89-102.
- [60] MEISSNER, S.; KOBAYASHI, M.; HIURA, M. Reaction enhancing mechanism and melting model of carbon composite ore pellets. In: IRONMAKING AND STEELMAKING. Vol. 30. N° 2. 2003. p. 170-176.
- [61] MATSUMURA, T.; et al. Direct production of molten iron from carbon composite ore pellet. CIT. Março, 1998. p. 341-351.
- [62] SU, F.; LAMPINEN, H.O.; ROBINSON, R. Recycling of sludge and dust of BOF converter by cold bond pelletting. In: ISIJ INTERNATIONAL. Vol. 44. N° 4. p.770-776.
- [63] GHOBESHY, M.; PICKELS, C.A. The treatment of electric is furnace dust. In: ELECTRIC FURNACE CONFERENCE, 52. Proceedings. Warrendale – ISS. 1994. p. 187-196.
- [64] HLAVAC, J. The Technology of Glass and Ceramics. Elsevier Scientific Press. Oxford. 1983. p. 247-250.
- [65] FONSECA, M.C.; et al. The influence of pellet feed size distribution in the agglomeration process. In: AISTECH 2005 IRON & STEEL TECHNOLOGY CONFERENCE AND EXPOSITION. Charlotte, NC. Maio, 2005.

- [66] PASTOR, J.R.; CARVALHO, A.R.P.; ZIBORDI, G. Tratamento químico para estações de tratamento de água. Kurita do Brasil. 2007.
- [67] KURITA DO BRASIL; KURINOBLE PA-652. Ficha de dados técnicos. Revisão 0. Novembro, 2004.
- [68] TURKDOGAN, E.T. Physical Chemistry of High temperature Technology. Academic Press. Nova Iorque – EUA. 1980.
- [69] Dados Termodinâmicos para Metalurgistas. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte – MG. 1977.

ANEXO A

- Dados Termodinâmicos:

Todos os valores de energia livres padrões mostrados nas Tabelas A.1 e A.2 foram calculados a partir das informações extraídas das referências citadas. Estas tabelas mostram as energias livre padrão para algumas reações de interesse para a redução do óxido de ferro, tanto para os ensaios de auto-redução quanto para os de fusão-redução realizados.

Tabela A.1 Calores de Formação [63].

Substância	$-\Delta H^\circ_{298}$ (kcal/mol)	Pto Fusão (°C)
Fe _{0,95} O	63,2	1378
Fe ₃ O ₄	266,9	1594
Fe ₂ O ₃	196,3	1457
CO	26,4	
CO ₂	94,05	

Tabela A.2 Energia livre padrão de algumas reações de interesse: $\Delta G^\circ = A + BT$ [26].

Reações	ΔG° (kcal)	Faixa de temp. (K)
$\langle C \rangle + \frac{1}{2}(O_2) = (CO)$	$-26.700 - 20,95 T$	298 - 2500
$\langle C \rangle + (O_2) = (CO_2)$	$- 94.200 - 0,2 T$	298 - 2000
Reações de Boudouard		
$\langle C \rangle + (O_2) = 2 (CO)$	$40.800 - 41,7 T$	298 - 2000
Reações de gaseificação do carbono dissolvido no ferro líquido		
$[C] + (CO_2) = 2 (CO)$	$33.800 - 41,7 T$	1700 - 2000
Reações de redução dos óxidos de ferro pelo CO		
$3\langle Fe_2O_3 \rangle + (CO) = 2\langle Fe_3O_4 \rangle + (CO_2)$	$-7.880 - 12,87 T$	298 - 1460
$\langle Fe_2O_3 \rangle + (CO) = 3\langle FeO \rangle + (CO_2)$	$7.120 - 9,15 T$	298 - 1642
$\langle FeO \rangle + (CO) = \langle Fe \rangle + (CO_2)$	$-5.450 + 5,8 T$	298 - 1642
Reações de redução direta do óxido de ferro pelo carbono		
$\langle Fe_2O_3 \rangle + 3 \langle C \rangle = 2\langle Fe \rangle + 3(CO)$	$113.620 - 121,56 T$	298 - 1460
Reações do vapor d'água com o carbono gerando gases redutores do óxido de ferro		
$\langle C \rangle + (H_2O) = (CO) + (H_2)$	$32.200 - 34,05 T$	298 - 2500

Legenda:

$\langle \rangle$ - sólido

$()$ - gás

$\{ \}$ - líquido

$[]$ - dissolvido a 1% em solução

Tabela A.3 Entalpia das reações químicas [68, 69].

Reação	ΔH°_{298} (kcal/mol)
$3 \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2 \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$	-12,60
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3 \text{FeO} + \text{CO}_2$	-9,60
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3 \text{Fe} + 4\text{CO}_2$	-3,70
$\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$	-4,40
$3 \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C} = 2 \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}$	-138,70
$\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$	+41,25
$\text{Na}_2\text{O}_s + \text{SiO}_2_s = \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2_s$	-56,80
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2_s = \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2_l$	+12,38
$\text{K}_2\text{O}_s + \text{SiO}_2_s = \text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2_s$	-66,90
$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2_s = \text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2_l$	+12,00
$\text{CaO} + \text{SiO}_2 = \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	-21,90
$\text{ZnO} + \text{CO} = \text{Zn}_g + \text{CO}_2$	+15,57
$\text{ZnO} + \text{C} = \text{Zn}_g + \text{CO}$	+56,78
$\text{Zn}_2\text{SiO}_4 + 2 \text{CO} = \text{Zn}_g + \text{SiO}_2 + 2\text{CO}_2$	-345,27
$\text{Zn}_2\text{SiO}_4 + 2\text{C} = \text{Zn}_g + \text{SiO}_2 + 2\text{CO}$	-262,84
$\text{SiO}_2 + \text{CO} = \text{SiO}_g + \text{CO}_2$	+126,17
$\text{SiO}_2 + \text{C} = \text{SiO}_g + \text{CO}$	+167,38
$\text{K}_2\text{O} + \text{CO} = 2 \text{K}_g + \text{CO}_2$	+18,77
$\text{K}_2\text{O} + \text{C} = 2 \text{K}_g + \text{CO}$	+59,98

ANEXO B

- Determinação do Ferro Metálico:

- Atividades:

1) Pesar 1,0 g \pm 0,0015 de amostra, transferir para um béquer de 150ml e anotar o peso na folha de registro (como D).

2) Adicionar 40 ml da solução de sulfato de cobre a 10%.

3) Levar á chapa aquecedora, ao abrir fervura, marcar 20 minutos, e manter na chapa, e em seguida retirar da chapa e deixar esfriar na temperatura ambiente.

4) Filtrar para béquer de 250 ml, ulitizando papel de filtro rápido e com a polpa de papel de filtro. Lavando bem com água quente para retirar todo o azul do Cobre, até um volume de 150 ml.

5) Descartar o resíduo e adicionar o filtrado 2,0g de Cloreto de Amônia + 0,5g de Persulfato de Amônia e homogeneizar com bastão de vidro.

6) Precipitar o ferro, com Hidróxido de Amônia até uma coloração azul marinho; levar novamente à chapa aquecedora e deixar ferver por 3 minutos.

7) Retirar da chapa e aguardar resfriamento a temperatura ambiente.

8) Filtrar para um béquer de 400 ml, utilizando papel de filtro rápido e com polpa de papel de filtro, lavado com uma solução quente de

Cloreto de Amônia a 2%, gotas de Hidróxido de Amônia e água quente, até que seja retirado todo azul do papel de filtro.

9) Transferir o papel de filtro com o resíduo para o béquer de 250 ml; e adicionar 40 ml de solução de Ácido Clorídrico 1:1 e levar à chapa aquecedora até completa dissolução do papel.

10) Retirar da chapa aquecedora e aguardar e aguardar resfriamento a temperatura ambiente, Filtrar para erlenmeyer de 500 ml, lavando com água quente.

11) Adicionar 8 gotas de Ácido Nítrico concentrado no erlenmeyer de 500 ml e homogeneizar, levar à chapa aquecedora e ferver por 1 minuto, retirar e aguardar resfriamento a temperatura ambiente.

12) Adicionar 3 gotas do indicador bromofenol e homogeneizar.

13) Acertar o pH da amostra com Hidróxido de Amônia (NH₄OH), com viragem para o lilás, e logo em seguida adicionar o Ácido Clorídrico concentrado, agitando e observar viragem para o amarelo.

14) Adicionar 5 ml de solução de Ácido Sulfossalicílico a 5% e homogeneizar.
Nota: O indicador deixará na cor vermelha escura.

15) Titular com solução de EDTA 0,025M até a viragem para a coloração amarela. Anotar na folha de registro o volume gasto em ml na titulação (como A).

- Resultados:

O teor de Fe⁰ será obtido em percentagem através do seguinte cálculo:

$$\% \text{Fe}^0 = \frac{A \times B \times C \times 100}{D} \quad (\text{A.1})$$

Onde:

A = Volume gasto de E.D.T.A na titulação (item 15)

B = Molaridade da solução de E.D.T.A fatorada

C = Miliequivalente do ferro

D = Peso de amostra (item 2)

ANEXO C

- Dados Técnicos Do Concreto Refratário Utilizado No Forno Rotativo Horizontal:

Tabela C.1 Concreto Refratário Aluminoso de Baixo Teor de Cimento.

Análise Química				
Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
Mínimo 65.00	Máximo 30.00	Máximo 3.00	Máximo 2.00	Máximo 3.00

Propriedades Físicas e Específicas	
Densidade aparente após moldagem (g/cm ³).....	Mínimo 2.60
Densidade aparente após 11C x 24H (g/cm ³).....	Mínimo 2.60
Densidade aparente após 1400C x 5H (g/cm ³).....	Mínimo 2.40
Resistência a compressão a temperatura ambiente após 11C x 24H (Mpa).....	Mínimo 30
Resistência a compressão a temperatura ambiente após 1400C x 5H (Mpa)...	Mínimo 40
Variação linear dimensional após queima a 1400C x 5H (%).....	-0,2/ 1,5