

ANDRÉ QUEIROZ ROSIN

**DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO DE RECICLAGEM
DO RESÍDUO SIDERÚRGICO "LAMA DE ACIARIA LD"**

São Paulo
2022

ANDRÉ QUEIROZ ROSIN

**DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO DE RECICLAGEM
DO RESÍDUO SIDERÚRGICO "LAMA DE ACIARIA LD"**

Trabalho de Formatura em Engenharia Metalúrgica do curso de graduação do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

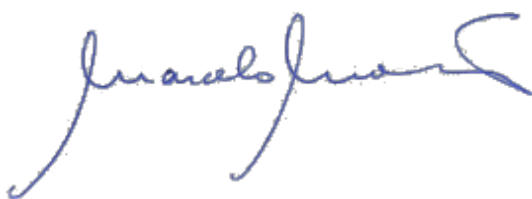
Orientador:

Prof. Dr. Marcelo Breda Mourão

São Paulo
2022

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial desta obra, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Eu, Marcelo Breda Mourão, orientador deste trabalho, autorizo a publicação desta versão deste trabalho na biblioteca da USP para fins de divulgação científica.



Prof. Dr. Marcelo Breda Mourão

Catálogo-na-publicação

Rosin, André

DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO DE RECICLAGEM DO
RESÍDUO SIDERÚRGICO "LAMA DE ACIARIA LD" / A. Rosin -- São Paulo,
2022.

45 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São
Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Aciaria 2.Reciclagem 3.Lama 4.BOF 5.Auto-redução I.Universidade de
São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e
de Materiais II.t.

Aos meus pais Nazaré e Dailton, ao
meu irmão Arthur e a todos meus
professores e professoras

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer aos meus pais Nazaré e Dailton que habilitaram e apoiaram incondicionalmente a minha jornada acadêmica e o meu caminho na vida, ao meu irmão Arthur, meu eterno companheiro, e às minhas avós Dail e Doraci. Uma dedicação especial à minha tia Sônia e ao meu avô Antônio que não puderam ver a minha graduação.

Agradeço o meu orientador Marcelo Mourão por toda a ajuda e orientação atenciosa ao longo das disciplinas no departamento e no desenvolvimento deste trabalho. Agradeço a todos os meus professores e professoras, tanto do PMT quanto do IFES Vitória, que me guiaram, inspiraram e ensinaram a todo passo dessa jornada, e em especial à professora Dóris Feijó, que foi grande influência na minha escolha deste curso de graduação, uma das mais significativas decisões da minha vida.

Agradeço aos meus colegas de gestão do Centro Moraes Rêgo, Bia Nassif, Camila Diniz, Danilo Cho, Gustavo Machado e Mariana Soares, com os quais tenho infindáveis memórias. Agradeço também aos meus veteranos que me recepcionaram quando cheguei nessa faculdade, na gestão de 2018: Caio, Champs, Dinei e Paulo, que foram a porta de entrada para todas as minhas outras amizades aqui na selva de pedra. E finalmente, a muitos outros nomes amigos que conheci em Vila Velha, Vitória e São Paulo ao longo de todos esses anos, todos os quais permaneceram comigo e que carregarei comigo por muitos mais anos: Arthur A., Zorzal, Ícaro, Diego, Luca, Mylena, Júlia Bicas, Pedro, L. Fiorotti, T. Freisleben, Izabela, Marcela, Augusto, João, Palauro, Igor, Carlos, Vitor, Higor, Tarcísio, L. Cristaldi; Ju Sanches, Fanta, Kiwi, Fabio, Lucão, Rehem, Guy, Kamikaze, Sara, Júlio, Madruga, Matheus Tavares, Neves, Kadota, Conan, Benito, Alan, Nicolas, Trindade, Jorel, Sordi, Serra, Parmesão, Katheryne e Gabs.

RESUMO

A medida que sustentabilidade se torna um objetivo mais relevante e urgente para todos os tipos de indústria, a indústria do aço se vê com poucas opções para reduzir impactos ambientais. O foco de desenvolvimento se encontra em combustíveis alternativos ou neutros em carbono, como o carvão vegetal já amplamente utilizado no Brasil, reduzindo as emissões atmosféricas de carbono do processo, e na redução de rejeitos do processo que são gerados ou descartados, reduzindo a contaminação ao meio ambiente. O presente trabalho visou investigar o comportamento do rejeito gerado no fim do processo de fabricação do aço, a lama de aciaria do tipo mais utilizado no mundo, Linz-Donawitz ou *Basic Oxygen Furnace*, produzida pelo despoeiramento do reator, ao ser reciclada. O método utilizado foi a de fabricação de pelotas auto-redutoras a partir do material em pó, utilizando carvão vegetal em quantidade estequiométrica adequada para a redução do conteúdo de Fe_2O_3 do material, e água. As pelotas auto-redutoras são adequadas para uso como substituto de sucata na carga do mesmo reator de aciaria. O método de reciclagem obteve quantidades satisfatórias de ferro recuperado com uma baixa energia de ativação aparente, que pode ainda ser afetada pela inclusão de aditivos como melaço e cal, enquanto cimento pode ser utilizado para aumentar a resistência mecânica das pelotas. Resíduos de outros processos, como o de fabricação de vanádio, também podem possuir alto conteúdo de ferro que pode ser recuperado de maneira análoga.

Palavras-Chave – Lama, Aciaria, BOF, Reciclagem, Auto-redução.

ABSTRACT

As sustainability becomes a more relevant and urgent objective for all kinds of industry, the steel industry sees itself with few options for environmental impact reduction. In that regard, focus resides on development of alternative fuels or switching to carbon-neutral ones, like charcoal, which is already largely used in Brazilian steel making plants reducing the atmospheric carbon emissions of the process, and on the reduction of the amount of wastes produced and discarded, reducing the contamination they can cause on the environment. The present thesis aimed to investigate the behaviour of the waste generated at the end of the steel making process, the sludge of the most used type of steel plant in the world, the Linz-Donawitz or Basic Oxygen Furnace, produced by the cleaning process of the reactor, when recycled. The method utilized was the making of self-reducing pellets with the powdered material, with charcoal in appropriate stoichiometric amount for the reduction of the Fe_2O_3 content in the sludge, and water. The self-reducing pellets are suitable for use as a scrap substitute in the charge of the BOF of the reactor of the same plant. The recycling method obtained satisfactory amounts of retrieved iron with a low apparent activation energy, which can be further affected by the inclusion of additives such as molasses and lime, while cement may be used to increase the mechanical resistance of the pellets. Wastes from other processes, such as vanadium making, may also have high iron contents which can be retrieved in similar fashion.

Keywords – Sludge, Steelmaking, BOF, Recycling, Self-reducing.

LISTA DE FIGURAS

1.1	Cenário de neutralidade de emissões globais de CO ₂ até 2050 pela IEA, para diferentes cenários de políticas de sustentabilidade	12
1.2	Descarte de escória de aciaria. Fonte: ImageStock	16
1.3	Plotagem da forma linear da equação de Arrhenius, que permite a determinação da Energia de ativação E_a	19
1.4	Definição de energia de ativação demonstrada em um gráfico de entalpia por caminho da reação	20
2.1	Composição química do resíduo S, Laboratório de Caracterização Tecnológica - PMI	22
2.2	Composição química do resíduo L	22
2.3	Briquetador do departamento PMT, elaborado pelo autor	23
2.4	Distribuição de tamanho de partícula do resíduo S	23
2.5	Distribuição de tamanho de partícula do resíduo L	24
2.6	Amostra S-2 após preparação, elaborado pelo autor	24
2.7	Suporte sobre entrada do forno, utilizada para inserção das amostras, elaborado pelo autor	25
3.1	Aparência das pelotas da amostra S-1 após redução no forno, elaborado pelo autor.	26
3.2	Imagem ETD (elétrons secundários) capturada por MEV - Amostra S reduzida a 950 °C, em pó.	28
3.3	Imagem ETD (elétrons secundários) capturada por MEV - Amostra S reduzida a 1050 °C, em pó.	29
3.4	Imagem ETD (elétrons secundários) capturada por MEV - Amostra S reduzida a 1150 °C, em pó.	30

3.5	Imagem vCD (elétrons retro-espalhados) capturada por MEV - Amostra S reduzida a 1250 °C, em pó, destacando uma partícula de ferro metálica isolada de aproximadamente 530 μm de diâmetro	31
3.6	Imagem ETD (elétrons secundários) capturada por MEV - Amostra S reduzida a 1250 °C, em pó.	31
3.7	EDS de região com ferro metálico reoxidado - Amostra S	32
3.8	EDS de região de ferro metálico pouco oxidado - Amostra S	32
3.9	EDS de região com partículas residuais de cal - Amostra S	32
3.10	EDS de região com partículas residuais de carvão - Amostra S	33
3.11	Imagem ETD (elétrons secundários) capturada por MEV - Amostra L reduzida a 1050 °C, em pó.	33
3.12	Imagem ETD (elétrons secundários) capturada por MEV - Amostra L reduzida a 1150 °C, em pó.	34
3.13	Imagem vCD (elétrons retro-espalhados) capturada por MEV - Amostra L reduzida a 1250 °C, em pó.	34
3.14	Imagem ETD (elétrons secundários) capturada por MEV - Amostra L reduzida a 1250 °C, em pó.	35
3.15	EDS de região com ferro metálico reoxidado - Amostra L	35
3.16	EDS de região com carvão residual - Amostra L	36
3.17	EDS de região com componentes de cimento Portland - Amostra L	36
4.1	Autoredução da amostra S-1	38
4.2	Autoredução da amostra S-2	39
4.3	Autoredução da amostra L	40
4.4	Plotagem de Arrhenius da amostra S-1, elaborado pelo autor	41
4.5	Plotagem de Arrhenius da amostra S-2, elaborado pelo autor	42
4.6	Plotagem de Arrhenius da amostra L, elaborado pelo autor	42

LISTA DE TABELAS

3.1	Evolução da massa da amostra S-1, em g, dentro do forno, para as temperaturas indicadas.	27
3.2	Evolução da massa da amostra S-2, em g, dentro do forno, para as temperaturas indicadas.	27
3.3	Evolução da massa da amostra L, em g, dentro do forno, para as temperaturas indicadas.	30
4.1	Amostra S-1: Valores de k para cada temperatura	38
4.2	Amostra S-2: Valores de k para cada temperatura	38
4.3	Amostra L: Valores de k para cada temperatura	38
4.4	Valores calculados de inclinação para regressão linear da plotagem de Arrhenius e energia de ativação aparente para cada amostra	39

SUMÁRIO

1	Revisão bibliográfica	11
1.1	Introdução - Aço e sustentabilidade	11
1.2	Processo de Linz-Donawitz	13
1.3	Rejeitos de aciaria e reciclagem	15
1.4	Processo de auto-redução	17
1.5	Cinética química e taxa de uma reação	17
1.6	Equação de Arrhenius e energia de ativação	18
2	Trabalho experimental	21
2.1	Objetivo	21
2.2	Materiais	21
2.2.1	Amostras S-1 e S-2	23
2.2.2	Amostra L	24
2.3	Metodologia	25
3	Resultados	26
3.1	Cinética e EDS das Amostras S-1 e S-2	26
3.2	Cinética e EDS da amostra L	29
4	Discussões	37
4.1	Taxa de reação das amostras	37
4.2	Energia de ativação aparente das amostras	38
5	Conclusões	43
	Referências	44

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Introdução - Aço e sustentabilidade

Aço é um dos produtos chave da era contemporânea, sendo um dos materiais mais produzidos pela humanidade, ao lado de outros materiais utilizados em construção ou qualquer tipo de projeto diverso de engenharia, como areia e cimento. A produção ou consumo de aço por uma nação pode, ao longo de outros produtos, ser utilizada como indicador para seu nível de industrialização e crescimento econômico. Da mesma forma, a industrialização como um todo, incluída a produção de aço, tem trazido grandes benefícios tanto para a economia dos países em desenvolvimento quanto para a qualidade de vida de suas populações. [1]

Apesar disso, a indústria do aço possui um impacto considerável no meio ambiente em todas as suas etapas, desde a extração do minério até a sua redução e processamento do produto final [2]. Liu et al [3] concluíram que o Brasil é o país mais impactado no mundo pelos efeitos totais causados pela extração de minério de ferro, citando depleção de recursos metálicos e ecotoxicidade marinha como os as categorias mais alarmantes. As mais consideráveis e mais estudadas vias de poluição derivadas do processo de produção do aço são a emissão de gases do efeito estufa, que contribuem para mudanças climáticas e alteração de habitats naturais, e a geração de resíduos sólidos.

Muitos desses resíduos são gerados nos estágios finais da produção de aço, e a sua acumulação em aterros de rejeitos provoca contaminação do solo por substâncias tóxicas, que levam também ao aumento da ecotoxicidade marinha e da ecotoxicidade da água doce. Os mesmos processos também são responsáveis por impacto da categoria toxicidade humana, principalmente aterramento de resíduos inertes, principalmente manganês, e espalhamento de particulados menores que 10 mm, cujo impacto é especialmente acentuado em área de alta densidade populacional próximas à plantas de aciaria.

Devido à crescente preocupação da população nacional e global, e conscientização ambiental e sobre mudanças climáticas, e novas e mais rigorosas exigências por mode-

los sustentáveis, tanto pela população quanto por órgãos reguladores federais, o impacto ambiental da produção de aço tem se tornado uma preocupação focal de toda a indústria do aço. Devido à importância global do aço como produto, a World Steel Association [4] considera que a neutralização das emissões de carbono atmosférico da indústria do aço é essencial para a construção de uma sociedade global sustentável. A Figura 1.1 [4] mostra projeções para um cenário de tentativa de neutralização de emissões de carbono até 2050 através de implementação de novas políticas ambientais, comparado com o caso de manutenção de políticas atuais.

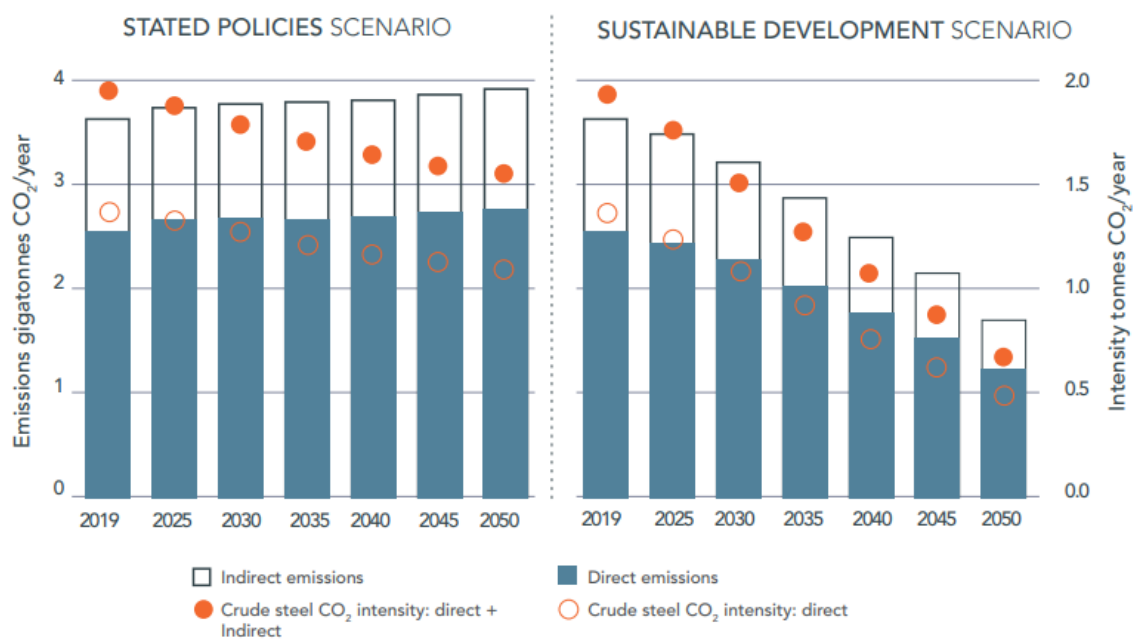


Figura 1.1: Cenário de neutralidade de emissões globais de CO₂ até 2050 pela IEA, para diferentes cenários de políticas de sustentabilidade

A respeito da redução de emissão de gases de efeito estufa, uma das propostas mais atrativas para essa indústria é a utilização de fontes de energia neutras em carbono, ao invés dos combustíveis fósseis que são atualmente majoritariamente utilizados, especialmente carvão mineral [5]. Dessa forma, a biomassa tem se tornado um dos melhores candidatos a combustível do futuro das aciarias, na forma de carvão vegetal de diferentes tipos e origens [6]. O Brasil é o maior produtor mundial de carvão vegetal [7], também produzindo e consumindo grandes quantidades de outros combustíveis de biomassa, como etanol. Uma grande parte do consumo desta produção doméstica de carvão vegetal já é devida à indústria siderúrgica nacional, diminuindo consideravelmente sua pegada de carbono.

A questão dos resíduos sólidos gerados ao longo do processo de produção de aço, por sua vez, também tem sido alvo de estudos e otimizações. Em tempos recentes, o tópico

de tratamento e armazenamento de rejeitos tem ganhado grande visibilidade no Brasil, especialmente resíduos gerados no processo de mineração de diversos recursos, devido aos acidentes catastróficos do rompimento da barragem de Mariana (MG), em 2015 e o do rompimento da barragem de Brumadinho (MG), em 2019, que levaram a revisões e atualizações na legislação que diz respeito à metodologia e fiscalização de armazenamento e tratamento deste tipo de resíduo [8].

No caso de rejeitos gerados no fim do processo de produção de aço, a solução primária é a melhoria da tecnologia utilizada e eficiência do processo de forma a reduzir a quantidade de rejeito gerada. Uma parte dessa solução com grande potencial de minimização de impacto ambiental é a reutilização ou reciclagem desses rejeitos [2] dentro do próprio processo, recuperando materiais de valor comercial contidos nele, ou em uma aplicação externa como substitutos para matérias-primas em outras indústrias e processos [9].

1.2 Processo de Linz-Donawitz

A maior parte do aço no mundo é produzido através do Processo de Linz-Donawitz, ou Processo LD [10], também conhecido como Forno Básico de Oxigênio (*BOF*) ou processo por conversor a oxigênio. O processo de Linz-Donawitz foi inventado em 1948 pelo engenheiro suíço Robert Durrer e adaptado pela empresa suíça Voestalpine AG no ano seguinte, recebendo seu nome de duas cidade suíças vizinhas homônimas: Linz e Donawitz, onde é baseada a empresa. Fornos do tipo LD modernos são capazes de converter até 400 toneladas de matéria-prima de ferro gusa em aço em menos de 40 minutos [11].

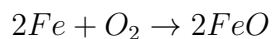
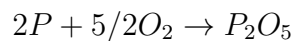
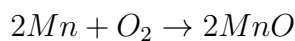
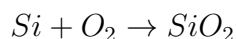
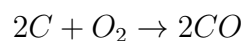
O processo envolve a injeção de oxigênio através de uma lança em um banho de ferro gusa fundido, provocando reações que definem a composição química do banho, além de gerar calor e resíduos como escória. De forma mais detalhada, o processo LD opera da seguinte maneira [2]:

O ferro gusa fundido ("metal quente", com alta composição de carbono) produzido em um alto forno é vazado para um recipiente (panela ou carro-torpedo) revestido internamente com material refratário, para ser transportado para o conversor a oxigênio.

Antes de ir para o conversor, o ferro gusa pode passar por um pré-tratamento. Esse pré-tratamento é realizado em algumas etapas e tem a função de reduzir o conteúdo de silício, fósforo e enxofre no banho metálico antes da conversão. A decisão de realizar ou não o pré-tratamento depende da qualidade do gusa no banho metálico e a qualidade final do aço a ser produzido. A desulfurização é realizada adicionando magnésio em pó

diretamente no banho metálico através de uma lança, reduzindo as impurezas de enxofre a sulfeto de magnésio em uma reação exotérmica, antes do sulfeto formado ser removido. Similarmente, processos de desiliconização e desfosforização são realizados utilizando carepa (óxido de ferro) e cal como agentes químicos (fluxos). Estes processos podem ser realizados antes do carregamento do ferro gusa no carro torpedo, durante o transporte ou na aciaria, logo antes do carregamento no conversor, assim como processos de separação e remoção da escória proveniente do alto-forno.

Na aciaria, o forno conversor é carregado com a matéria-prima, e oxigênio puro é soprado através de uma lança inserida diretamente no banho metálico. O processo LD é autógeno, ou seja, a energia térmica requerida é produzida pela oxidação no banho promovida pelo próprio processo. O forno é inclinado de forma a permitir a separação da escória formada através de uma saída. Além do ferro gusa líquido, sucata de ferro ou aço também é adicionada ao forno para complementar a carga e controlar a composição do banho. Como a adição de sucata reduz a temperatura do banho metálico, é importante, durante a conversão, manter o balanço adequado na carga entre metal quente para sucata. Uma composição usual para o banho metálico carregado no conversor a oxigênio é de 4% C, 0.2–0.8% Si, 0.08%–0.18% P, 0.01–0.04% S. Com exceção do enxofre, que requer condições apropriadas de redução, todos estes elementos na composição do banho podem ser oxidados pelo sopro de oxigênio introduzido, incluindo, parcialmente, o próprio Fe, de acordo com as seguintes reações químicas exotérmicas:



O oxigênio é adicionado ao conversor enquanto este está em posição vertical, através de uma lança resfriada, com múltiplos bocais de saída em sua ponta de cobre. A lança é inserida a uma profundidade próxima da superfície e oxigênio de alta pureza (99% O) é injetado a alta vazão, com a pressão na lança entre 700 e 1000 kilopascals, ou 100 a 150 psi. A formação de monóxido de carbono e dióxido de carbono liberam muita energia, elevando a temperatura no conversor até aproximadamente 1700 °C enquanto reduzem o conteúdo de carbono do ferro, além de outros elementos indesejados. Isso também é suficiente para fundir a sucata na carga do conversor. O uso de oxigênio de alta pureza, ao invés de ar at-

mosférico, é a melhoria que diferencia o método do processo Linz-Donawitz de processos antecessores, já que aumenta a eficiência do forno ao eliminar gases atmosféricos como o nitrogênio que não promovem reações com o conteúdo do forno, além de serem elementos indesejados na composição do aço [12].

Cal queimada e dolomita também são carregadas no forno como fluxos, com a intenção de formar a escória e manter a sua basicidade (proporção entre óxido de cálcio e óxido de silício) e um nível apropriado para absorção das impurezas do processo e minimizar o desgaste ao revestimento refratário do forno. A emulsão provocada pela mistura dos conteúdos do recipiente devido ao sopro de oxigênio facilita o refinamento do aço. O ciclo de sopro dura aproximadamente 20 minutos, que é quando uma amostra do banho é coletada junto com a medição da temperatura. Uma composição típica para o banho metálico após o sopro é de 0.3–0.5% C, 0.05–0.1% Mn, 0.001–0.003% Si, 0.005–0.03% P, 0.01–0.03% S.

O conversor possui uma saída lateral para uma torneira (*tap hole*). Ao fim do sopramento, o conversor é inclinado em direção a esse orifício para uma outra panela, onde ele pode ser posteriormente refinado e processado via adição de elementos de liga para conferir-lhe propriedades especiais desejadas para o produto final. Para garantir a mistura própria dos elementos adicionados no banho, argônio ou nitrogênio podem ser borbulhados para dentro da panela.

Finalmente, após o escoamento do aço, a escória pode ser despejada para outros recipientes através da abertura do forno antes de ser descartada, frequentemente em aterros a céu aberto como vistos na Figura 1.2, assim como escórias de alto-forno.

1.3 Rejeitos de aciaria e reciclagem

Os principais subprodutos não-gasosos produzidos por uma aciaria que opera pelo processo Linz-Donawitz de produção de aço, os chamados rejeitos, são escória, carepa, pós e lamas. Em locais onde plantas de tratamento e processamento de minério de ferro se localizam perto de centros populacionais, o espalhamento aéreo de resíduos em pó é capaz de poluir não apenas o meio ambiente, como vegetação e lençóis freáticos, como o ambiente urbano, afligindo a população;

A escória de aciaria é composta principalmente pelos diversos óxidos gerados durante o sopro de oxigênio no conversor [2]. Além da cal, do enxofre e dos óxidos de silício, ferro e fósforo já citados, também são gerados óxidos de titânio, alumínio, manganês, magnésio

e cromo a partir da oxidação destes elementos secundários ou de adição. O desgaste dos revestimentos refratários ao longo de todo o processo também contribui para a presença de óxido de magnésio na escória.

A lama de aciaria, assim como os pós, vêm dos sistemas de despoeiramento da panela de conversão [13]. Semelhantemente à escória, esses resíduos também tem composição predominante de óxidos. A lama, notavelmente, ainda possui um grande conteúdo de ferro em forma de Fe_2O_3 (em torno de 88,5%), além de potássio, zinco e sódio. A possível recuperação desse ferro a partir da lama, assim como a necessidade de evitar a contaminação do ambiente ou região habitada por estes elementos indesejados, foi motivadora para a realização desse trabalho.



Figura 1.2: Descarte de escória de aciaria. Fonte: ImageStock

Existem diferentes propostas para reciclagem e reutilização dos rejeitos de aciaria para evitar seu descarte e possível contaminação do solo e recursos hídricos.

Estes resíduos contém em suas composições materiais de variado valor e viabilidade de recuperação. O principal material de interesse é o ferro, já que é geralmente o mais abundante na composição do resíduo e pode ser facilmente reciclado diretamente no processo de produção de aço dentro de uma usina integrada [14] [15].

Além disso, a escória de aciaria LD tem potencial para, e já vê utilização como, substituto na produção de cimento, agregados na produção de concreto e pavimentação de estradas, produção de tijolos refratários e resistentes a acidez, entre outros [16]. Pós e lama de aciaria, assim como pós, lamas e escória proveniente do alto forno, tem semelhantes possíveis aplicações em utilização e estudo [9] [13].

Neste trabalho será explorada a alternativa de recuperação de ferro da lama de aciarias LD, com o objetivo de desenvolver um método para sua reciclagem utilizando um método de auto-redução.

1.4 Processo de auto-redução

Processos de produção de aço por auto-redução são aqueles em que o material contendo óxido de ferro (minério de ferro ou resíduos) é aglomerado com um material carbonáceo como carvão vegetal, biomassa ou coque moído [2]. Os aglomerados auto-redutores podem ser formados em pelotas ou em briquetes.

A aglomeração das matérias-primas desta maneira apresenta vantagens cinéticas em comparação a redução convencional por gases redutores, como ocorre num alto-forno. Diferentemente de pelotas feitas para carregamento de altos-fornos, porém, os aglomerados auto-redutores não podem ser queimados para melhorar sua resistência mecânica e permitir seu carregamento em grande escala, visto que a queima provocaria a combustão do carbono contido nas pelotas. Portanto, qualquer processo utilizando aglomerados auto-redutores não deve ter grandes exigências mecânicas para os aglomerados. Alternativamente, é necessário utilizar aglomerantes hidráulicos que forneçam a resistência mecânica desejada sem necessitar de queima (a frio), como cimento Portland ou até mesmo escória de alto-forno.

Outros cuidados no preparo de pelotas regulares também se aplicam à preparação de aglomerados auto-redutores, como garantir que estão adequadamente secos para evitar que a evaporação rápida cause sua explosão uma vez que carregados no forno.

Os principais métodos de processo de auto-redução são os que utilizam fornos em cuba, em que a carga na cuba central pode chegar até 3 metros, exigindo uma certa resistência mecânica das pelotas (porém com carga ainda muito menor do que as solicitadas em um alto-forno); ou fornos de soleira rotativa, em que as pelotas são dispostas em camas de apenas 1 ou 2 pelotas, sem nenhuma exigência mecânica.

1.5 Cinética química e taxa de uma reação

A taxa ou velocidade de uma reação é a medida usual da velocidade em que ocorre uma reação química, definida de forma proporcional ao aumento da concentração de um produto e à redução da concentração de reagentes por unidade de tempo. [17]

Para uma reação química típica $aA + bB \rightarrow cC + dD$, em um sistema fechado a volume constante, a equação da velocidade que a descreve é dada por.

$$v = k[A]^m[B]^n - k_r[P]^i[Q]^j$$

Para reações completas, ou ao analisar apenas a taxa de reação inicial, é possível simplificar a equação da seguinte forma, onde m e n são as ordens de reação (determináveis experimentalmente), dependendo do mecanismo de reação, e k sendo a constante de velocidade da reação:

$$v = k[A]^m[B]^n$$

Acompanhando o progresso por unidade de tempo de uma reação de 0 a 100%, e conhecida a ordem de reação, é possível traçar uma linha de tendência sobre os dados para determinar experimentalmente a taxa de reação k .

A constante k de velocidade de uma reação é dependente da temperatura em que esta ocorre. Esta dependência é descrita pela equação de Arrhenius.

1.6 Equação de Arrhenius e energia de ativação

A equação de Arrhenius é uma equação de cinética química que relaciona a constante de velocidade da reação, k , com a temperatura T de ocorrência da reação e a sua energia de ativação E_a [18]. A forma usual da equação é determinada por:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

É possível determinar experimentalmente a energia de ativação de uma reação, não sendo necessário determinar previamente o fator pré-exponencial k_0 , ao investigar o comportamento e velocidade da mesma reação para diferentes temperaturas. Primeiramente, é possível linearizar a equação ao reescrevê-la utilizando o logaritmo natural:

$$\ln(k) = \ln(k_0) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$

Dessa forma, a equação toma a forma usual $y = b + a \cdot x$ da equação de uma reta, onde os eixos y e x são, respectivamente, o logaritmo natural da constante de velocidade, $\ln(k)$, e o valor recíproco da temperatura em Kelvin, $1/T$, como visto na figura 1.3. Investigando o valor de k para a reação a diferentes temperaturas, podemos determinar pares ordenados e utilizá-los para traçar uma linha de tendência, obtendo experimentalmente seus coefici-

entes angular e linear a e b , que, na equação de Arrhenius, correspondem respectivamente à $\frac{E_a}{R}$ e $\ln(k_0)$. Finalmente, com o valor da constante universal $R = 8,31 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$, pode-se determinar o valor da energia de ativação da reação, E_a , em $J \cdot mol^{-1}$.

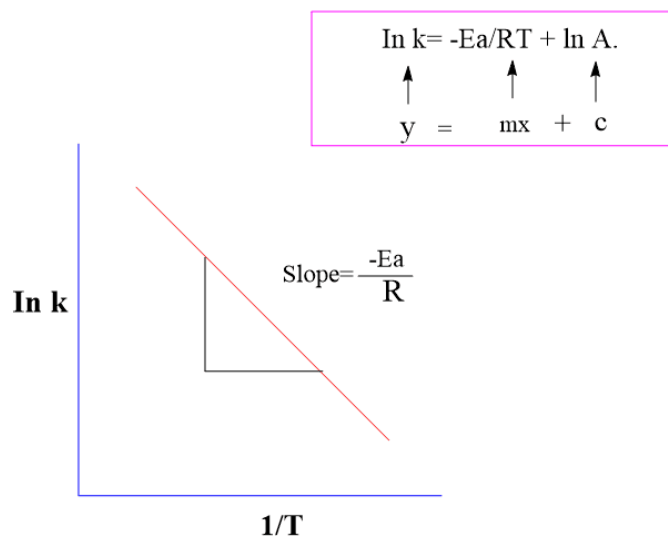


Figura 1.3: Plotagem da forma linear da equação de Arrhenius, que permite a determinação da Energia de ativação E_a

A energia de ativação (unidade J/mol) é a energia mínima que deve ser fornecida para que um ou mais compostos atuem como reagentes e iniciem uma reação química [19]. Para que o caminho de uma reação possa proceder em sua taxa esperada, é necessário que a temperatura do sistema da reação seja suficiente para que uma quantidade significativa das moléculas possuam energia maior ou igual à energia de ativação. A energia de ativação de uma reação pode ser afetada por catalisadores: compostos que formam um novo estado de transição na reação que resulta numa energia de ativação menor. Isso pode ser visualizado num gráfico da energia de um sistema (kJ/mol) pelo caminho da reação, como visto no figura 1.4. Um catalisador, assim, é capaz de aumentar a taxa de uma reação sem ser consumido na reação em si e sem alterar as energias dos reagentes originais ou dos produtos, e sem alterar o equilíbrio da reação.

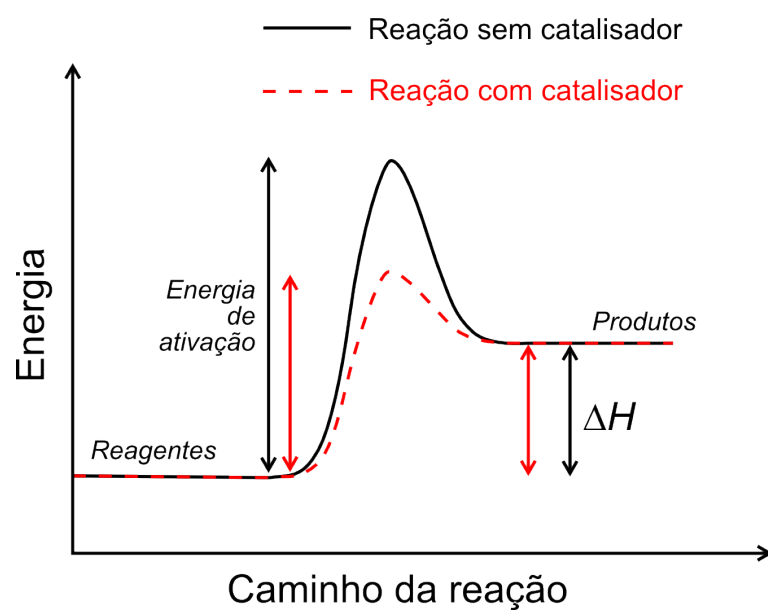


Figura 1.4: Definição de energia de ativação demonstrada em um gráfico de entalpia por caminho da reação

2 TRABALHO EXPERIMENTAL

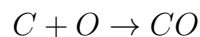
2.1 Objetivo

O objetivo desse trabalho experimental é analisar o comportamento da lama de aciaria a oxigênio ao ser reciclada utilizando um método de auto-redução, visando primariamente reduzir o conteúdo de óxido de ferro presente no material para recuperar carga metálica e diminuir a quantidade descartada de rejeito. Além disso, também será analisado um segundo resíduo, vindo de uma planta de produção de vanádio.

2.2 Materiais

Foram preparadas duas amostras utilizando diferentes aglomerantes. A matéria prima base foi uma amostra de lama de aciaria LD com composição de 88,5% de Fe_2O_3 , denominada neste trabalho como Resíduo S. Dessa forma, a composição elementar da lama proveniente do óxido de ferro presente é de aproximadamente 62% Fe e 26,5% O. O restante da lama é composto por óxidos de elementos variados, incluindo K, Zn e Na. Esse material possui uma densidade média de 1,37 g/cm³ [9]. Sua composição aproximada é mostrada na figura 2.1.

Para uma referência de 100 g de resíduo S, é necessário consumir 26,5 g de O_2 para reduzir todo o Fe_2O_3 a Fe . A partir da equação química



podemos calcular o C_{fix} de 19,9 g para a reação. Utilizando carvão vegetal com 75% C, define-se então a necessidade de 26,5 g de carvão vegetal para reduzir todo o ferro da amostra.

Assim, as amostras de resíduo S foram todas preparadas utilizando 100 g de lama peneirada e 26,5 g de carvão vegetal. As amostras foram pelotizadas à mão ou briquetadas

Amostra		Despoeiramento de Aciaria
Elemento	LQ	
Ca (%)	0,001	5,46
Cd (%)	0,0001	<LQ
Cr (mg/kg)	1	159
Fe (%)	0,0007	62,4
K (%)	0,001	0,915
Mg (%)	0,0002	1,27
Mn (%)	0,0001	0,868
Na (%)	0,001	0,326
Ni (mg/kg)	1	38
P (%)	0,0002	0,102
Pb (mg/kg)	1	239
S (mg/kg)	8	637
Zn (%)	0,0001	0,847

LQ - Limite de quantificação

Figura 2.1: Composição química do resíduo S, Laboratório de Caracterização Tecnológica - PMI

utilizando a ferramenta mostrada na Figura 2.3.

Para fins comparativos, um segundo resíduo também foi analisado neste trabalho, denominado aqui como Resíduo L. Este resíduo provém de uma usina de fabricação de vanádio ao invés de uma aciaria, e possui densidade semelhante ao resíduo S. Sua composição aproximada é mostrada na figura 2.2.

Parameter	Result (%)	Specification (%)	
V2O5	0.36	max.	0.55
SiO2	2.81	max.	4.00
Al2O3	1.82	max.	2.00
Fe	58.17	min.	58.00
TiO2	6.58	max.	7.50
CaO	0.59	max.	0.70
Na2O	1.17	max.	2.00
MgO	1.50	max.	2.00
K2O	0.01	max.	0.05
P	0.002	max.	0.01
MnO	0.20	max.	0.25
Cr2O3	0.003	max.	0.05
S	0.001	max.	0.05

Figura 2.2: Composição química do resíduo L

Além disso, a distribuição de tamanho de partículas de cada um dos resíduos pode ser vista nas figuras 2.4 e 2.5. O resíduo L, originário de uma usina de vanádio, possui



Figura 2.3: Briquetador do departamento PMT, elaborado pelo autor

granulometria mais homogênea e concentrada ao redor da faixa de 100 μm , enquanto o resíduo S possui uma distribuição mais ampla de partículas com tamanho entre 1 e 100 μm .

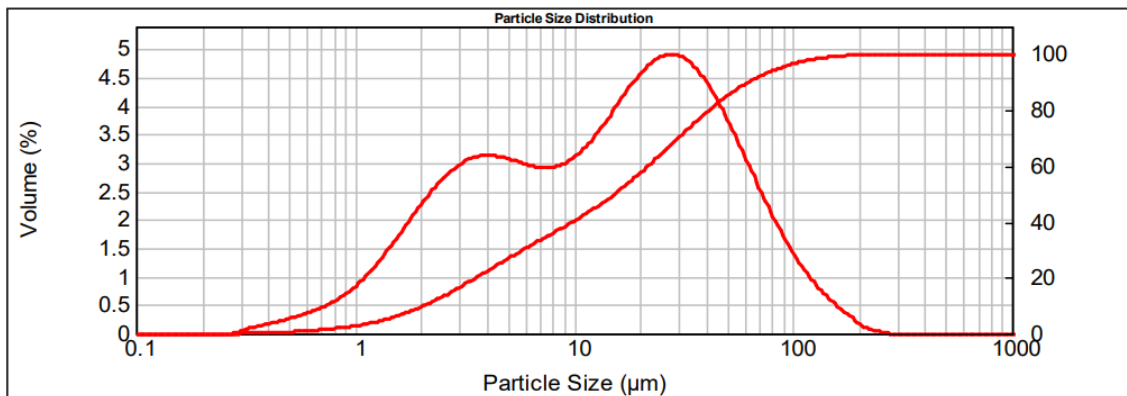


Figura 2.4: Distribuição de tamanho de partícula do resíduo S

2.2.1 Amostras S-1 e S-2

A primeira amostra de resíduo S foi preparada sem nenhum outro aditivo ou aglomerante. Para obter a consistência apropriada para formação das pelotas, foi necessária a adição de aproximadamente 53 ml de água. Toda a amostra foi pelletizada.

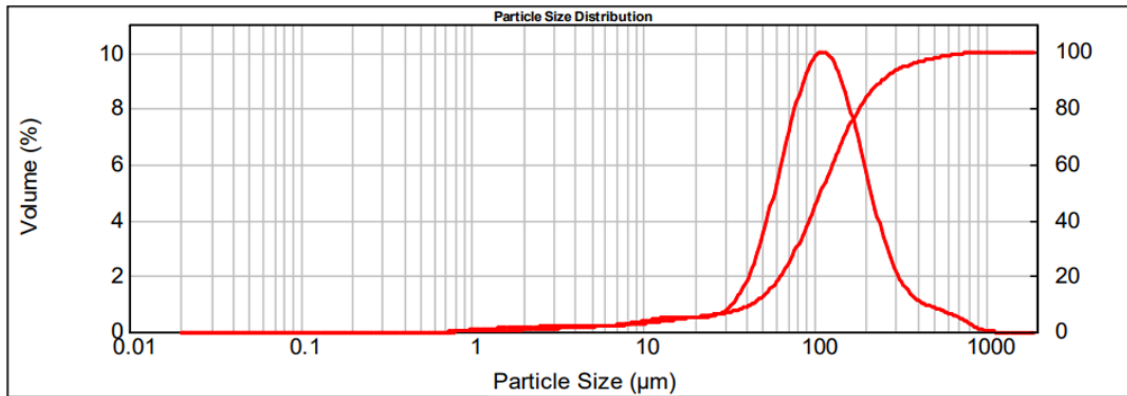


Figura 2.5: Distribuição de tamanho de partícula do resíduo L

A segunda amostra de resíduo S foi preparada com a inclusão de 4 g de melaço de cana e 4 g de cal hidratada. O melaço foi diluído antes de ser adicionado, e foram necessários 45 ml de água no total para adquirir a consistência apropriada para a formação de pelotas. Foram feitos dois briquetes com a amostra, um de 45 g e um de 25 g, e o restante do material foi pelletizado. A Figura 2.6 mostra a amostra 2 antes da secagem.



Figura 2.6: Amostra S-2 após preparação, elaborado pelo autor

2.2.2 Amostra L

A amostra L, semelhantemente, foi preparada com 26 g de carvão vegetal para cada 100 g de resíduo L, proveniente de uma usina de vanádio, mas com a inclusão também de cimento Portland. As pelotas formadas foram secas ao ar e apresentaram resistência mecânica maior que as amostras S-1 e S-2.

2.3 Metodologia

Após a preparação as amostras S-1 e S-2 foram secas em uma estufa por período superior a 24 horas. Os briquetes secos apresentavam aspecto e resistência semelhante ou melhor às pelotas, porém o diâmetro da entrada do forno limita o tamanho de amostra a ser inserida, e portanto foram reduzidas no forno apenas as pelotas. As amostras inseridas foram reduzidas a quatro diferentes temperaturas: 950 °C, 1050 °C, 1150 °C e 1250 °C, registrando a velocidade da reação pelo auxílio de uma balança conectada ao suporte (Figura 2.7) utilizado para inserir as pelotas dentro do forno. Um fluxo inerte de nitrogênio ascendente foi soprado pelo forno evitando que ocorresse combustão do material carbonáceo contido nas pelotas auto-redutoras.



Figura 2.7: Suporte sobre entrada do forno, utilizada para inserção das amostras, elaborado pelo autor

A amostra L, por sua vez, foi reduzida às temperaturas de 1050 °C, 1150 °C e 1250 °C, com restante da metodologia sendo idêntico à usada para as amostras produzidas com resíduo S.

Dentro do forno, a massa de cada amostra foi acompanhada até alcançar um ponto de estabilidade. A esse ponto, a reação foi considerada completa e as amostras foram resfriadas no topo do forno, ainda sob o fluxo inerte de nitrogênio, antes de serem expostas ao ar atmosférico, para evitar a sua re-oxidação, o que afetaria a sua posterior caracterização.

3 RESULTADOS

Foram registadas as progressões do peso das amostras após serem inseridas no forno, de forma a acompanhar a reação de redução do oxigênio. Após a redução, as pelotas (Figura 3.1) foram brevemente lixadas e observadas numa lupa. Além disso, todas as amostras foram analisadas em um microscópio de varredura eletrônica (MEV) com imagens geradas por detector elétrons secundários (*Everhart-Thornley detector* ou ETD) e por detectores de elétrons retro-espalhados (vCD), e caracterizadas com uma espectroscopia por energia dispersiva (EDS) geral. Nenhum revestimento ou cobertura foi adicionado sobre as amostras para a análise no MEV.



Figura 3.1: Aparência das pelotas da amostra S-1 após redução no forno, elaborado pelo autor.

3.1 Cinética e EDS das Amostras S-1 e S-2

Na Tabela 3.1 podemos ver a evolução da massa da amostra S-1, em g, após inserida no forno.

Na Tabela 3.2 podemos ver os resultados para a redução da amostra S-2, contendo

Tempo (min)	950 °C	1050 °C	1150 °C	1250 °C
0	4,78	6,23	10,54	15,38
1	4,42	5,96	8,70	11,80
2	4,45	5,67	8,26	10,65
3	4,34	5,29	7,60	9,65
4	4,23	5,35	7,21	9,12
5	3,99	4,86	6,87	8,77
6	3,89	4,43	6,75	8,62
7	3,70	4,49	6,70	8,58
8	3,49	4,09		
9	3,35	3,95		
10	3,39	3,93	6,68	8,50
11	3,16	4,03		
12	3,18	4,07		
13	3,27	4,30		
14	3,08	4,06		
15	3,11	4,03		
20	3,09	3,99		
25	3,09	3,95		

Tabela 3.1: Evolução da massa da amostra S-1, em g, dentro do forno, para as temperaturas indicadas.

melaço e cal como aditivos aglomerantes.

Tempo (min)	950 °C	1050 °C	1150 °C	1250 °C
0	6,13	5,97	5,20	6,44
1	5,87	5,65	4,76	5,93
2	5,62	5,55	4,50	5,56
3	5,56	5,30	3,92	4,99
4	5,41	5,06	3,46	4,43
5	5,33	4,65	3,18	4,21
6	5,17	4,37	3,20	4,08
7	5,00	4,19	2,98	3,95
8	4,80	4,05	2,82	3,84
9	4,65	3,84	2,79	3,96
10	4,48	3,63	2,54	3,89
11	4,37	3,50	2,30	3,64
12	4,23	3,48	2,65	3,87
13	4,12	3,25	2,58	3,86
14	4,05	3,45	2,49	3,89
15	4,05	3,30	2,28	3,87
20	4,00	3,25	2,25	4,05
25	4,00	3,32	2,20	3,98

Tabela 3.2: Evolução da massa da amostra S-2, em g, dentro do forno, para as temperaturas indicadas.

As amostras preparadas com resíduo S reagiram até que a massa inserida no forno fosse reduzida a, aproximadamente, 50 a 60% da original. Isso condiz com a quantidade aproximada de oxigênio e carbono presentes na amostra após preparação, indicando que uma fração alta dos reagentes foram consumidos e as amostras foram bem homogeneizadas durante o preparo. Após serem removidas do forno e esfriadas, porém, a sua massa aumentou ligeiramente em comparação a massa final registrada dentro do forno, devido a reoxidação de compostos em contato com o ar atmosférico.

A amostra S-2, que utilizou cal e melaço como aditivos aglomerantes, apresentou em geral tempos de reação maiores em comparação a amostra S-1, que não possuía nenhum aditivo.

As amostras produzidas com resíduo S tiveram uma aparência e composição final semelhante. Após a redução, ambas amostras apresentaram partículas metálicas visíveis, com as amostras reduzidas a maiores temperaturas possuindo melhor aspecto metálico com partículas maiores e menos isoladas. As imagens produzidas no MEV podem ser vistas nas figuras 3.2 a 3.6, e o diagrama EDS de diversas regiões dessas amostras nas figuras 3.7 a 3.10.

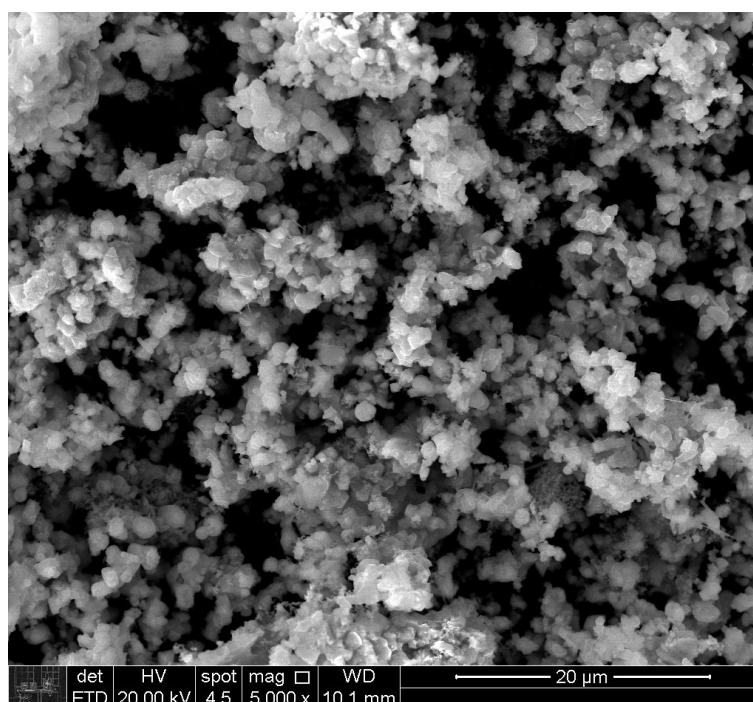


Figura 3.2: Imagem ETD (elétrons secundários) capturada por MEV - Amostra S reduzida a 950 °C, em pó.

Após a redução a amostra S fica caracterizada principalmente por partículas metálicas de ferro, além de outros metais e óxidos presentes em pequenas quantidades no resíduo original. Também é possível observar partículas de carvão que não reagiram e, no caso

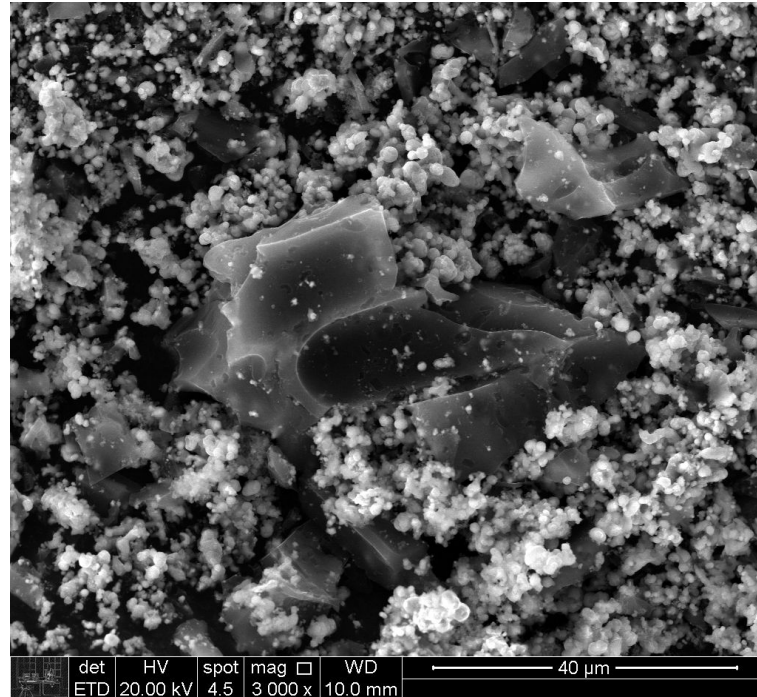


Figura 3.3: Imagem ETD (elétrons secundários) capturada por MEV - Amostra S reduzida a 1050 °C, em pó.

da amostra S-2, também é possível encontrar traços do cálcio proveniente da cal que foi utilizada como aditivo para prepará-la.

3.2 Cinética e EDS da amostra L

A distribuição de tamanho de partículas para a amostra L era mais homogênea e concentrada ao redor da faixa de 100 µm, enquanto o resíduo L possuía uma distribuição mais ampla de tamanhos de partículas entre 1 e 100 µm. Essa homogeneidade é perceptível nas micrografias da amostra L, que é menos errática ou dispersa.

Em todos experimentos, a amostra L, produzida com resíduo de usina de vanádio, tendeu a oxidar mais rápido uma vez exposta ao ar atmosférico, mesmo após períodos mais longos de resfriamento. Ela também apresentou uma microestrutura mais homogênea em aparência, com partículas de ferro mais aglomeradas, além de presença de regiões ricas em cálcio, silício e alumínio, devido à utilização de cimento em sua preparação. Nas figuras 3.11 a 3.14 temos as micrografias produzidas no MEV, e nas figuras 3.15 a 3.15 as EDS de algumas regiões diferentes.

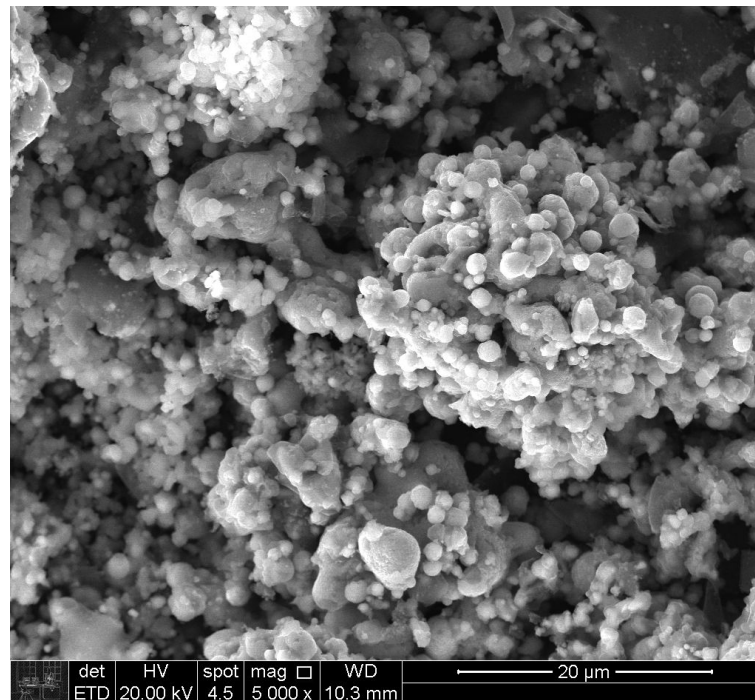


Figura 3.4: Imagem ETD (elétrons secundários) capturada por MEV - Amostra S reduzida a 1150 °C, em pó.

Tempo (min)	1050 °C	1150 °C	1250 °C
0	5,30	5,43	4,72
1	4,72	4,85	4,04
2	4,31	4,35	3,42
3	4,02	3,93	3,09
4	3,90	3,76	2,95
5	3,74	3,60	2,79
6	3,63	3,43	2,75
7	3,40	3,37	2,85
8	3,41	3,32	2,74
9	3,31	3,33	2,81
10	3,16	3,30	2,70
11	3,16	3,31	2,76
12	3,15	3,35	2,65
13	3,10	3,19	2,62
14	3,05	3,29	2,57
15	3,35	3,26	2,44
20	3,11	3,22	2,52
25	3,13	3,18	2,66

Tabela 3.3: Evolução da massa da amostra L, em g, dentro do forno, para as temperaturas indicadas.

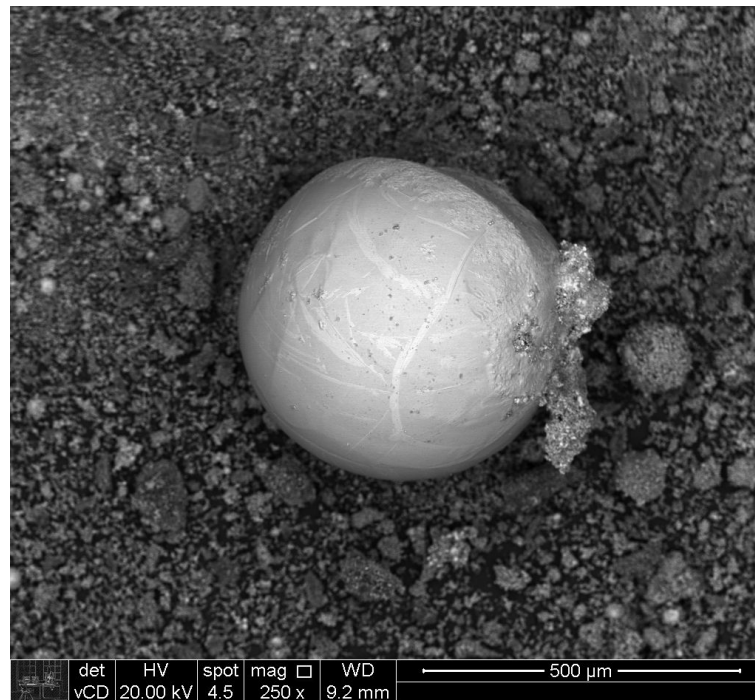


Figura 3.5: Imagem vCD (elétrons retro-espalhados) capturada por MEV - Amostra S reduzida a 1250 °C, em pó, destacando uma partícula de ferro metálica isolada de aproximadamente 530 μm de diâmetro

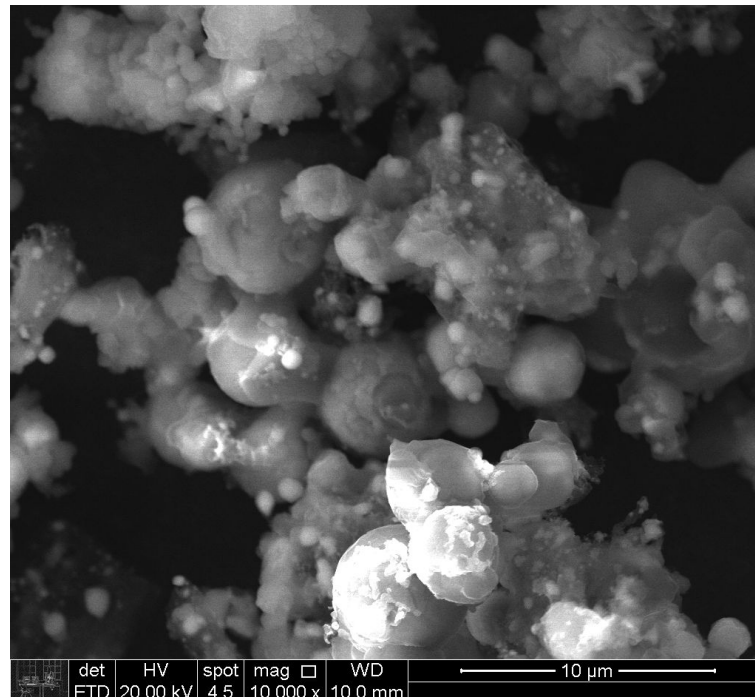


Figura 3.6: Imagem ETD (elétrons secundários) capturada por MEV - Amostra S reduzida a 1250 °C, em pó.

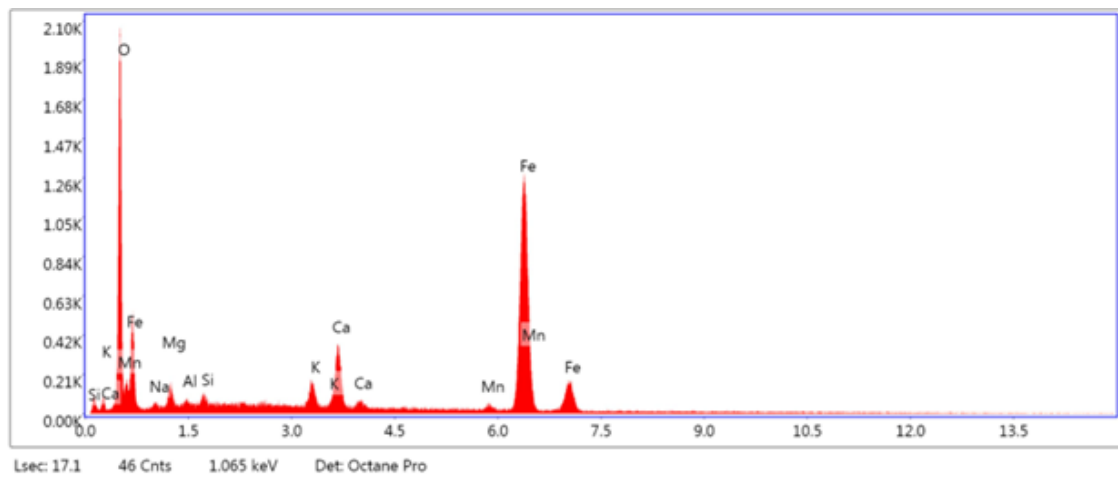


Figura 3.7: EDS de região com ferro metálico reoxidado - Amostra S

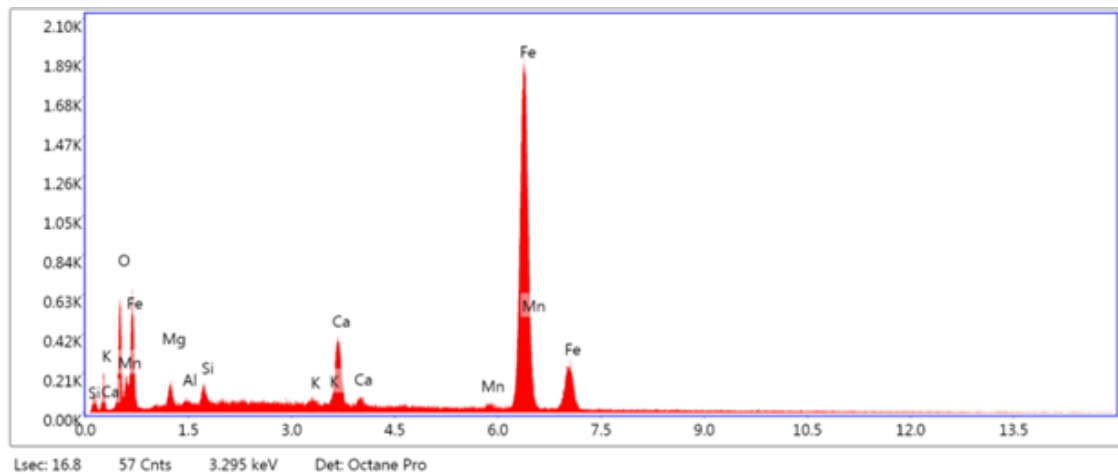


Figura 3.8: EDS de região de ferro metálico pouco oxidado - Amostra S

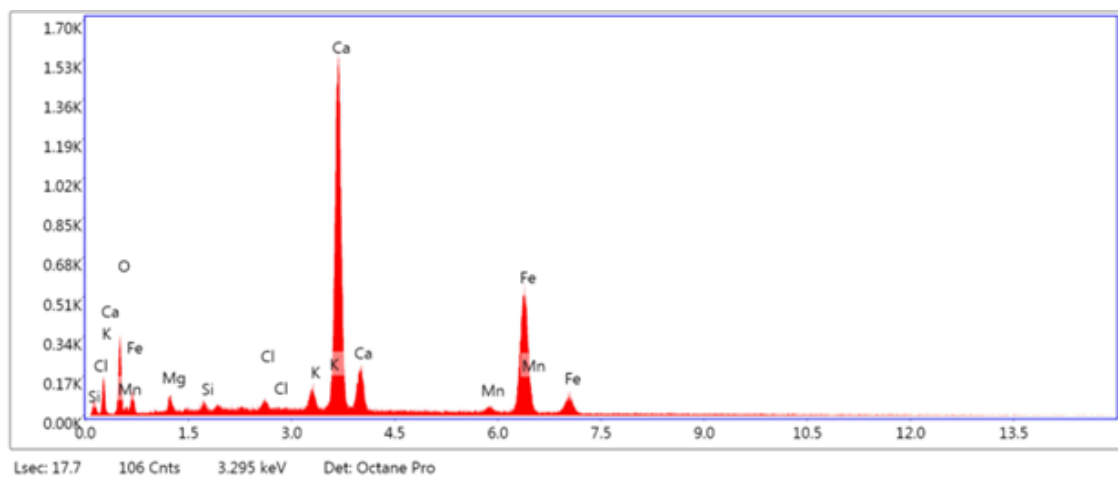


Figura 3.9: EDS de região com partículas residuais de cal - Amostra S

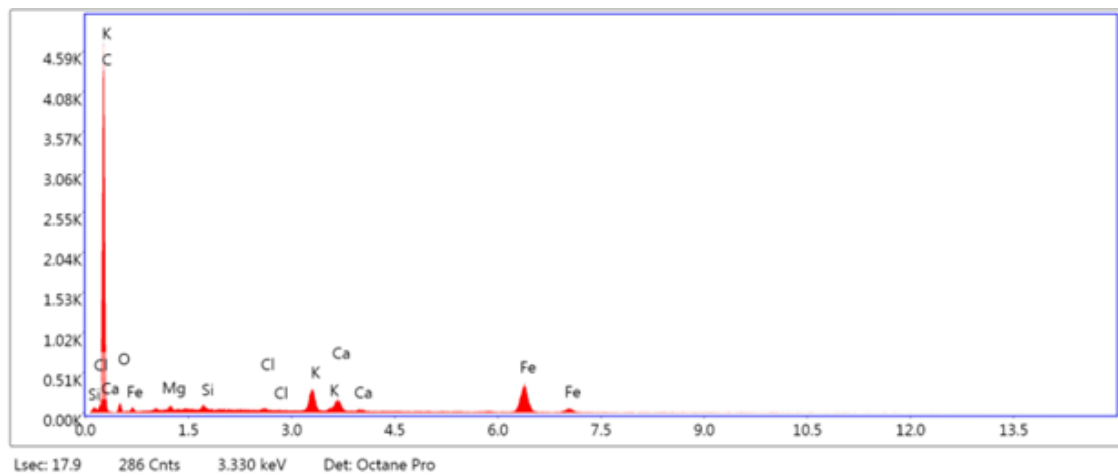


Figura 3.10: EDS de região com partículas residuais de carvão - Amostra S

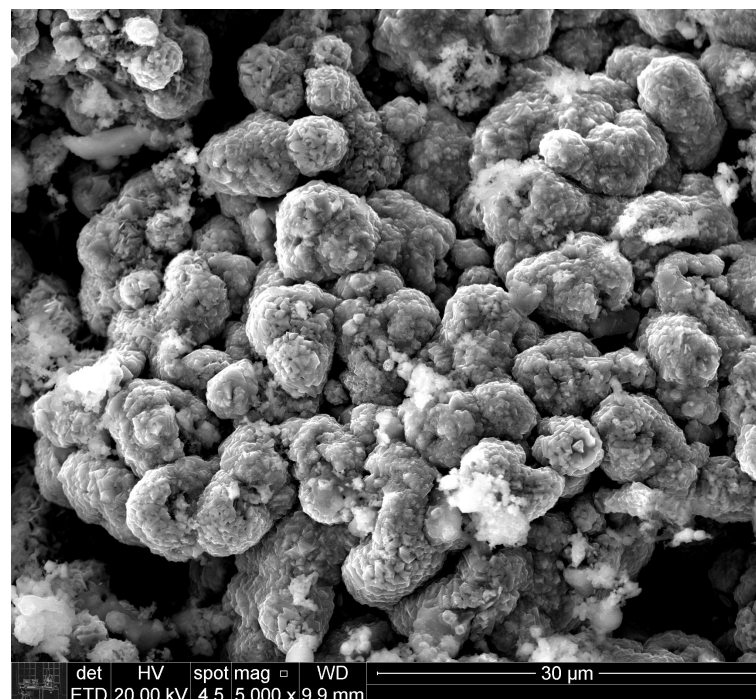


Figura 3.11: Imagem ETD (elétrons secundários) capturada por MEV - Amostra L reduzida a 1050 °C, em pó.

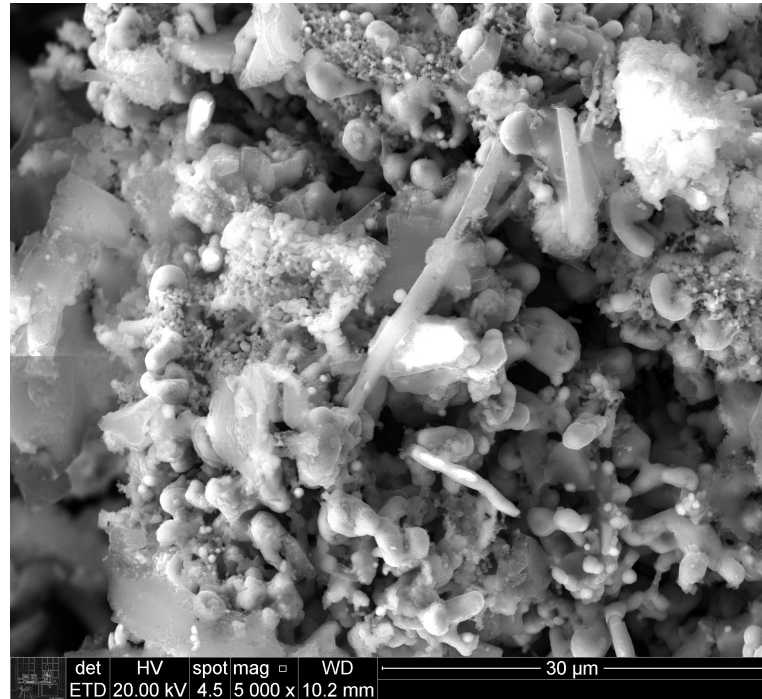


Figura 3.12: Imagem ETD (elétrons secundários) capturada por MEV - Amostra L reduzida a 1150 °C, em pó.

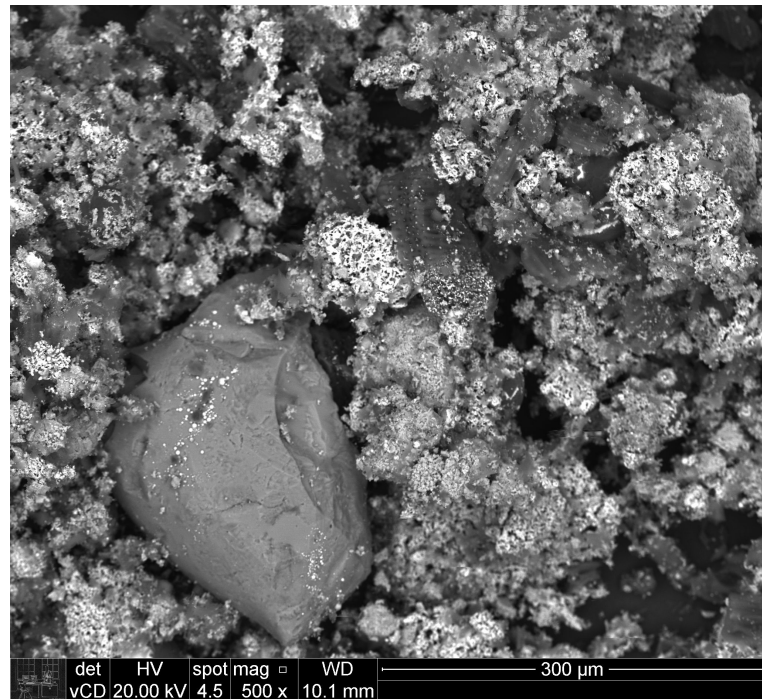


Figura 3.13: Imagem vCD (elétrons retro-espalhados) capturada por MEV - Amostra L reduzida a 1250 °C, em pó.

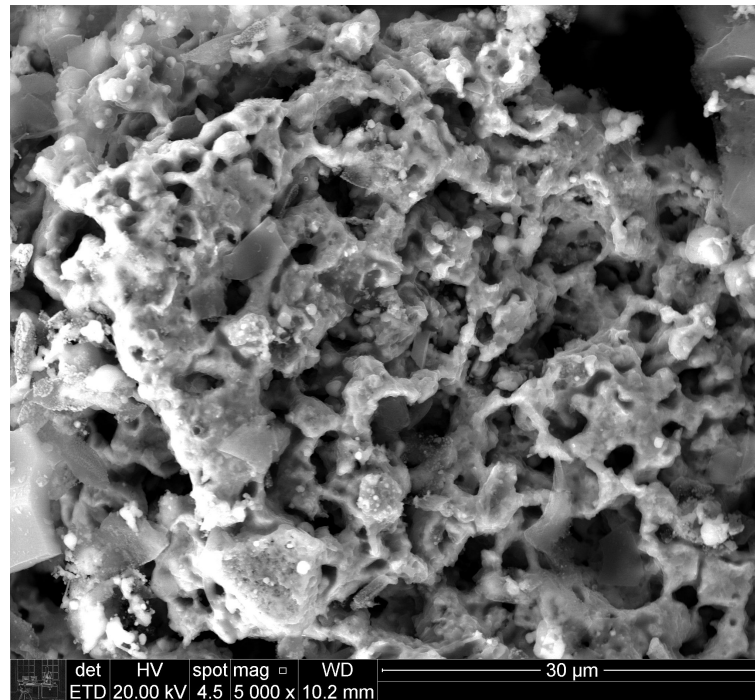


Figura 3.14: Imagem ETD (elétrons secundários) capturada por MEV - Amostra L reduzida a 1250 °C, em pó.

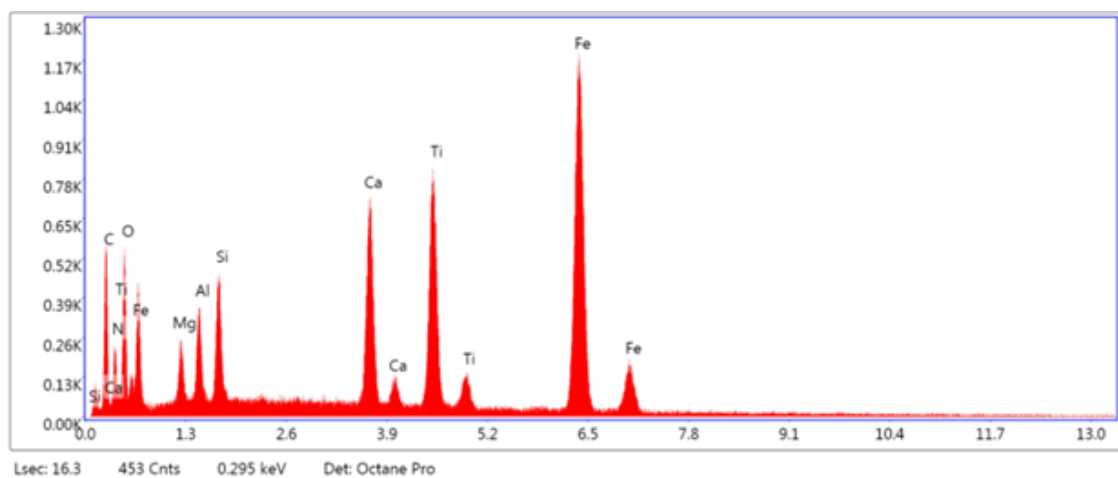


Figura 3.15: EDS de região com ferro metálico reoxidado - Amostra L

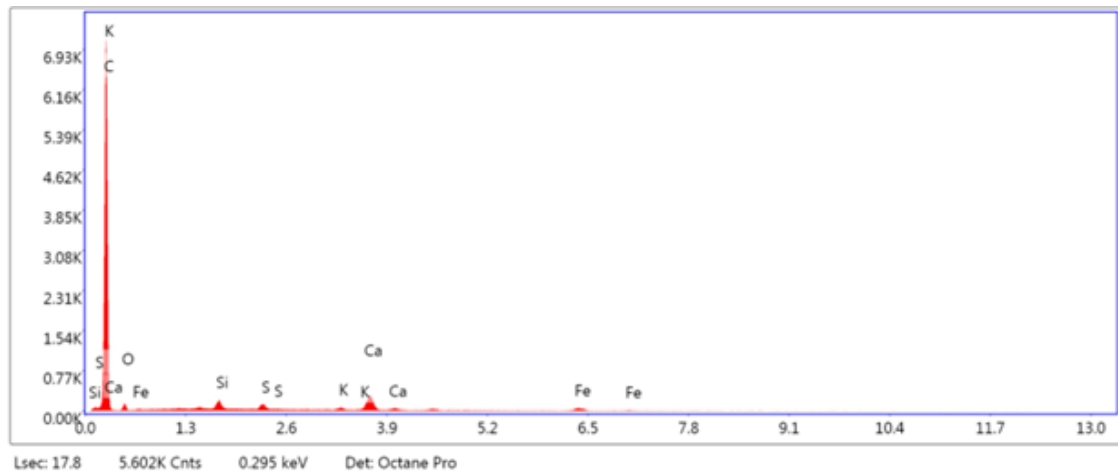


Figura 3.16: EDS de região com carvão residual - Amostra L

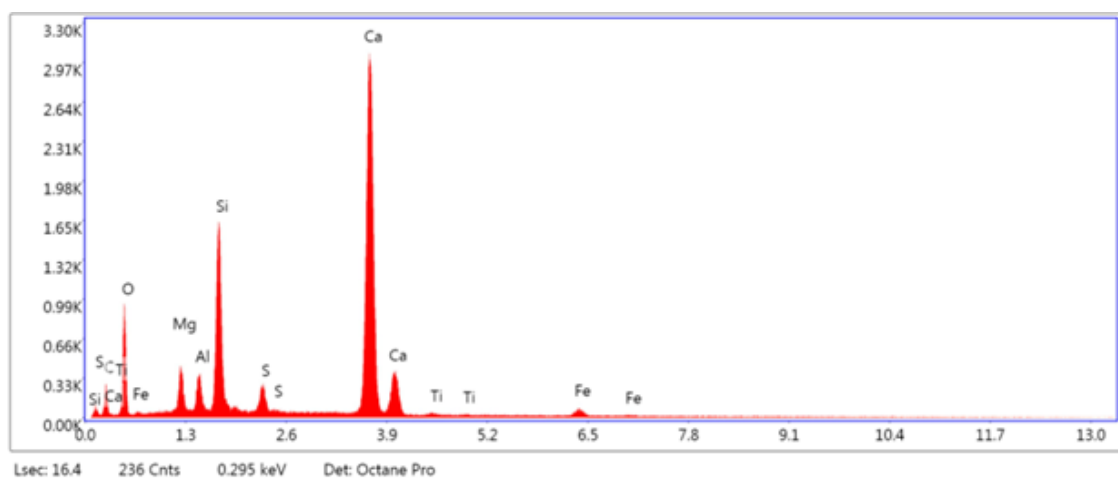


Figura 3.17: EDS de região com componentes de cimento Portland - Amostra L

4 DISCUSSÕES

Utilizando a evolução da massa da amostra sólida foi possível determinar um valor da constante de taxa de reação, k , para cada temperatura em que o experimento foi realizado. Para isso, o caminho da reação foi plotado em um gráfico de dispersão de 0 a 100%, considerando que a reação consumiu todos os reagentes disponíveis até a última medição de massa realizada.

A parte linear do caminho da reação, anterior à estabilização da massa da amostra, foi então identificada e sobre ela foi realizada uma regressão linear simples e traçada a linha de tendência, cuja inclinação nos revela a constante procurada.

Utilizando a equação de Arrhenius, é então possível realizar uma nova regressão linear utilizando o logaritmo natural de cada k e o valor recíproco da temperatura em Kelvin para obter uma inclinação que nos fornece um valor de energia de ativação. Devido à composição química complexa dos resíduos que compõe as amostras, essa energia de ativação não é representativa apenas da reação de redução do óxido de ferro contido nestas. Assim, o que obteremos é uma energia de ativação aparente que diz respeito à variação de massa da amostra observada durante o seu tempo no forno, como um todo.

4.1 Taxa de reação das amostras

Nas figuras 4.1, 4.2 e 4.3 é possível observar o caminho da reação para todas as temperaturas e amostras investigadas, assim como as linhas de tendência traçadas sobre as seções lineares da reação.

Na mesma ordem, as inclinações k de cada uma das linhas de tendência, assim como o coeficiente de determinação R^2 de cada uma se encontram nas tabelas 4.1, 4.2 e 4.3.

O comportamento geral das amostra condiz com resultados encontrados por trabalhos anteriores de redução com o mesmo material [20].

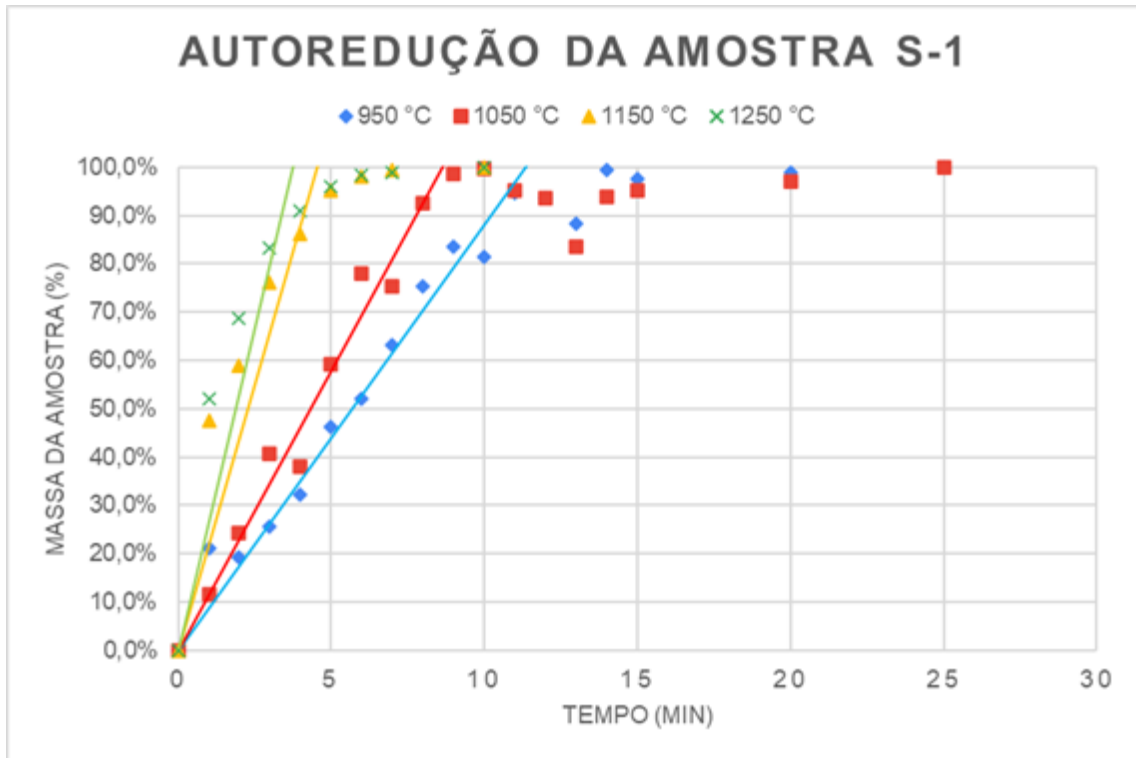


Figura 4.1: Autoredução da amostra S-1

Temperatura (°C)	k	R ²
950	0,0882	99,3%
1050	0,1160	99,2%
1150	0,2209	95,7%
1250	0,2678	95,0%

Tabela 4.1: Amostra S-1: Valores de k para cada temperatura

Temperatura (°C)	k	R ²
950	0,0758	99,7%
1050	0,0870	99,7%
1150	0,1018	97,4%
1250	0,1583	98,4%

Tabela 4.2: Amostra S-2: Valores de k para cada temperatura

Temperatura (°C)	k	R ²
1050	0,1292	96,0%
1150	0,1713	97,3%
1250	0,1968	96,6%

Tabela 4.3: Amostra L: Valores de k para cada temperatura

4.2 Energia de ativação aparente das amostras

Utilizando a versão linearizada da equação de Arrhenius, dada por $\ln(k) = \ln(k_0) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$, é possível utilizar os pares ordenados de temperatura e taxa de reação k obtidos na

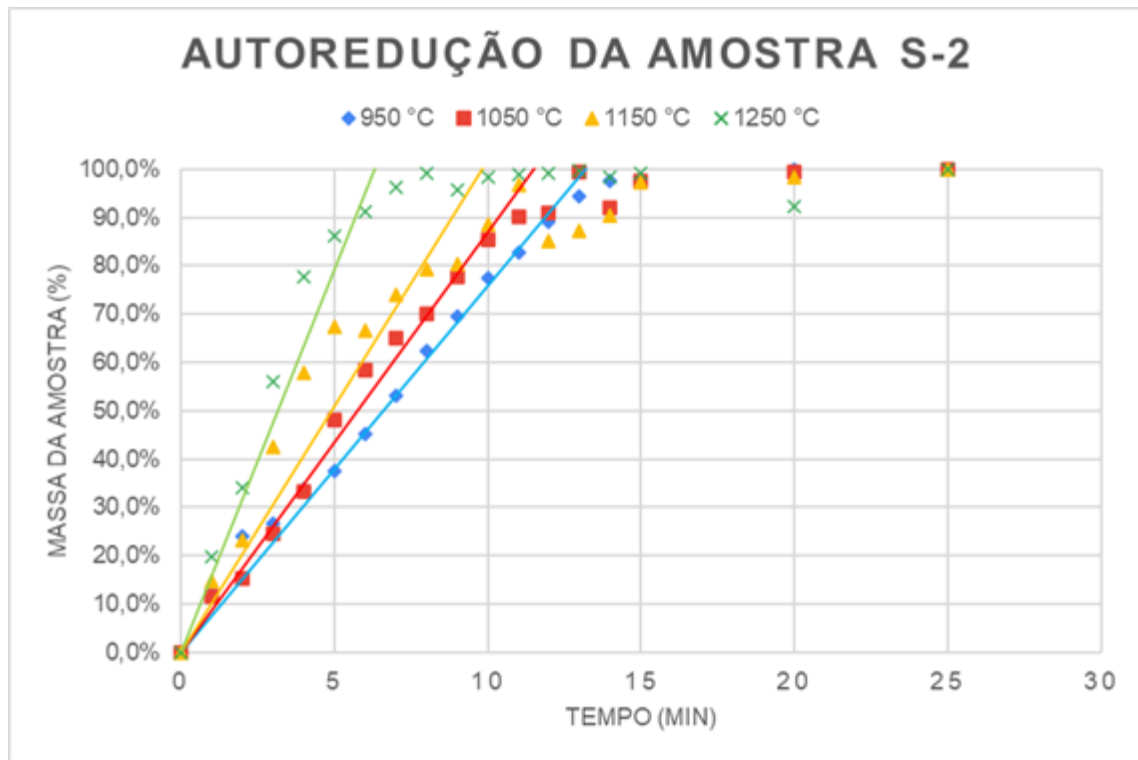


Figura 4.2: Autoredução da amostra S-2

etapa anterior para obter a energia de ativação aparente das reações que ocorreram nas amostras. Nas figuras 4.4, 4.5 e 4.6 temos a plotagem de todos os valores obtidos para cada amostra, assim como a equação obtida pela regressão linear dos dados, em que o coeficiente angular que corresponde ao valor de $-E_a/R$, de acordo com a equação.

Assim, utilizando $R = 8,31 \text{ J/mol.K}$, temos na tabela 4.4 os valores de energia de ativação aparente (E_a^*) para cada uma das amostras:

Amostra	$-E_a/R$	E_a^* (kJ/mol)
S-1	-7.399,40	61,49
S-2	-4.312,70	35,84
L	-4.266,5	35,45

Tabela 4.4: Valores calculados de inclinação para regressão linear da plotagem de Arrhenius e energia de ativação aparente para cada amostra

Apesar de baixos, esses valores são coerentes com valores encontrados para trabalhos anteriores [21] de reciclagem de lama de aciaria via pelotas auto-redutoras para altas temperaturas, especialmente considerando a diferença na utilização de aditivos aglomerantes ou catalisadores.

A amostra S-2, apesar de possuir um tempo de reação ligeiramente maior e, portanto, uma taxa de reação menor, apresentou uma energia de ativação aproximadamente apa-

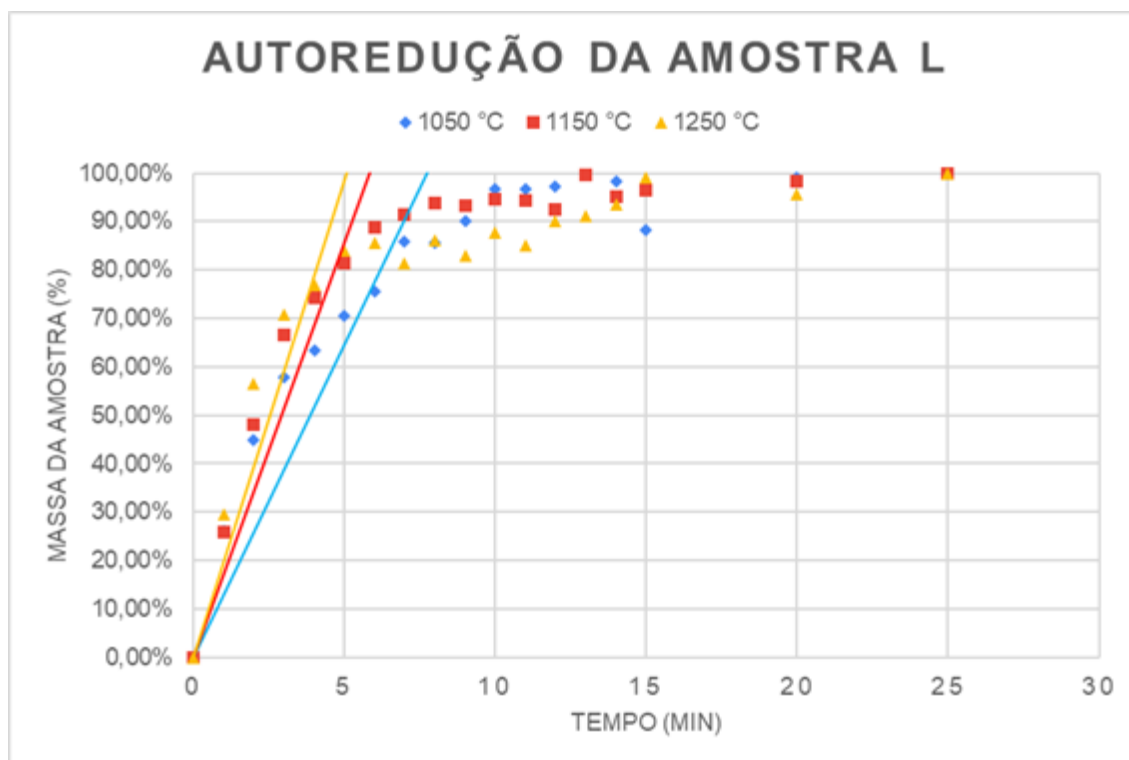


Figura 4.3: Autoredução da amostra L

rente 42% menor, em comparação à amostra S-1. Portanto, a adição de aditivos como melado e cal permitem que essa reação ocorra plenamente em temperaturas menores do que as necessárias para um caso sem aditivo. Visto que, para a mesma temperatura, a redução da amostra S-2 chegou a ser até 40% mais lenta do que a da amostra S-1, seria necessário investigar os custos envolvidos não apenas dos aditivos, mas também da operação do forno utilizado e seus combustíveis, para determinar qual das duas amostras teria um menor custo total de produção para fim de recuperação de ferro.

Todas as amostras apresentaram uma grande quantidade de ferro metálico recuperado e boas taxas de consumo dos reagentes das pelotas auto-redutoras, demonstrando a capacidade do método de reciclagem utilizado para recuperação do alto conteúdo de ferro de ambos os resíduos. Julgando pela recuperabilidade do conteúdo de ferro, em uma planta integrada de fabricação de aço, pelotas auto-redutoras de lamas de despoeiramento poderiam ser utilizadas como substituto para sucata na carga do reator LD como método viável de reciclagem de resíduos. Na literatura, taxas de recuperação de ferro de até 95% são alcançáveis em laboratório utilizando o mesmo método [22].

O uso deste processo seria limitado pela quantidade de contaminantes presentes na lama, sendo talvez necessário a inclusão de um aditivo com a função de descontaminação, ou a realização de pré-tratamento ou separação antes da fabricação das pelotas, a

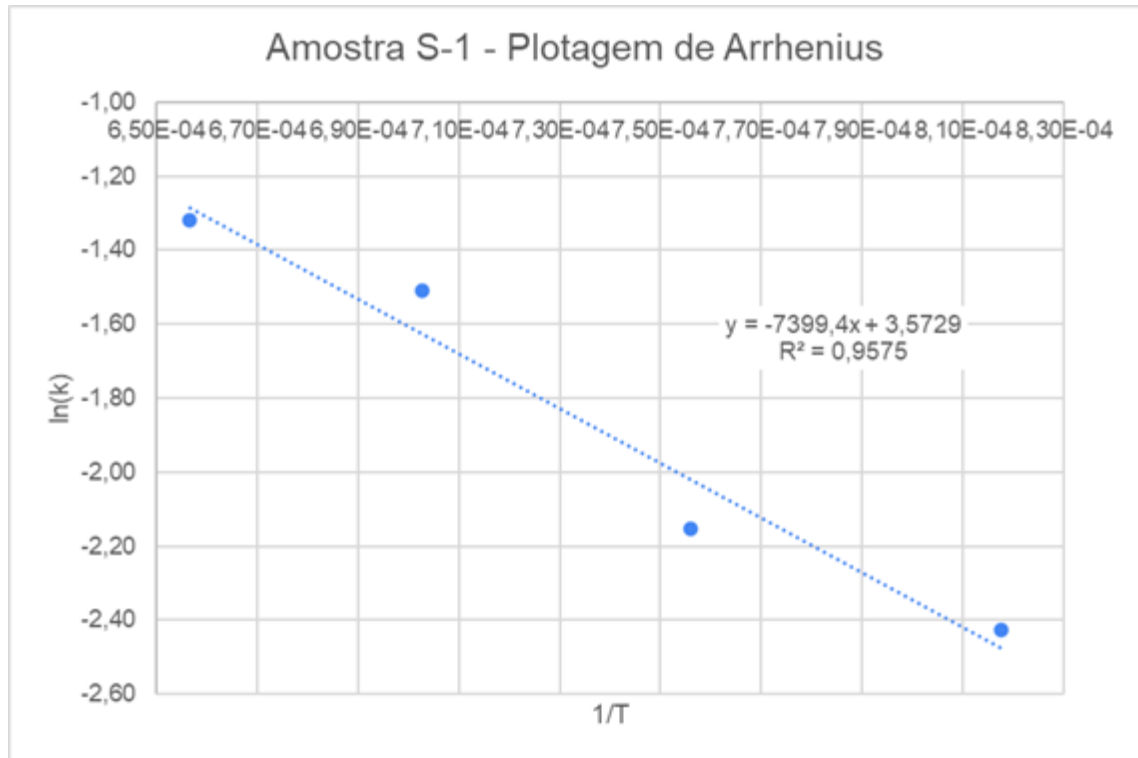


Figura 4.4: Plotagem de Arrhenius da amostra S-1, elaborado pelo autor

depende da composição exata da lama obtida e da composição final desejada para o aço sendo fabricado.

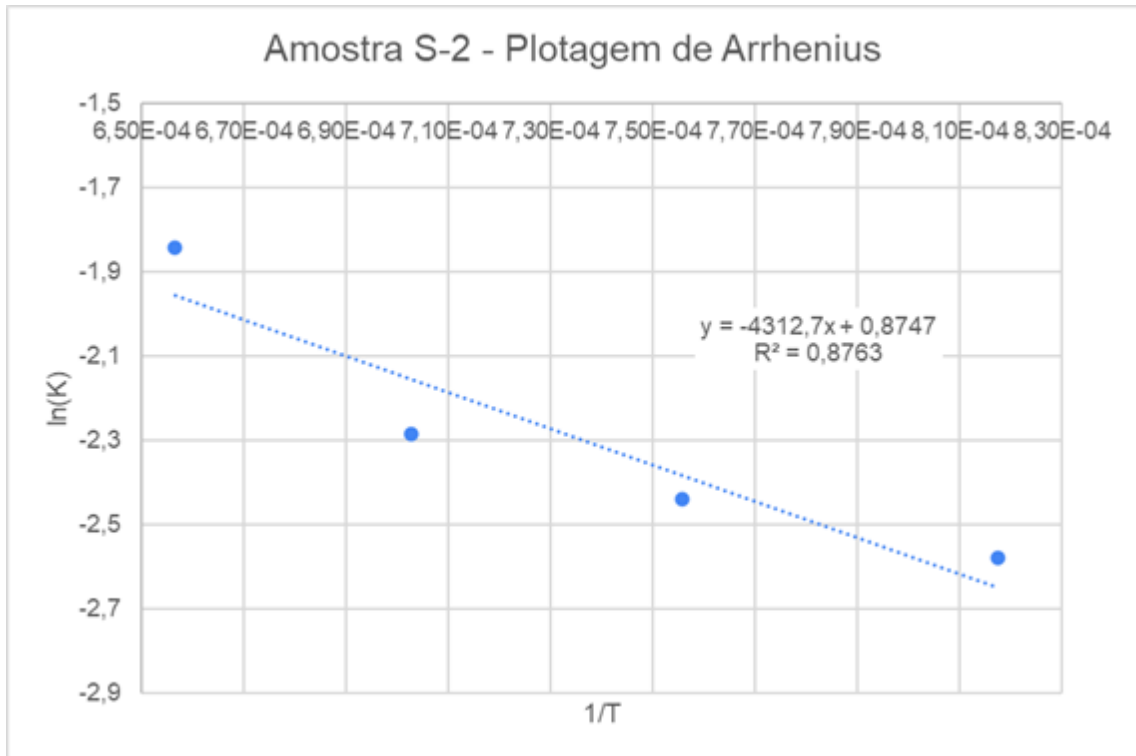


Figura 4.5: Plotagem de Arrhenius da amostra S-2, elaborado pelo autor

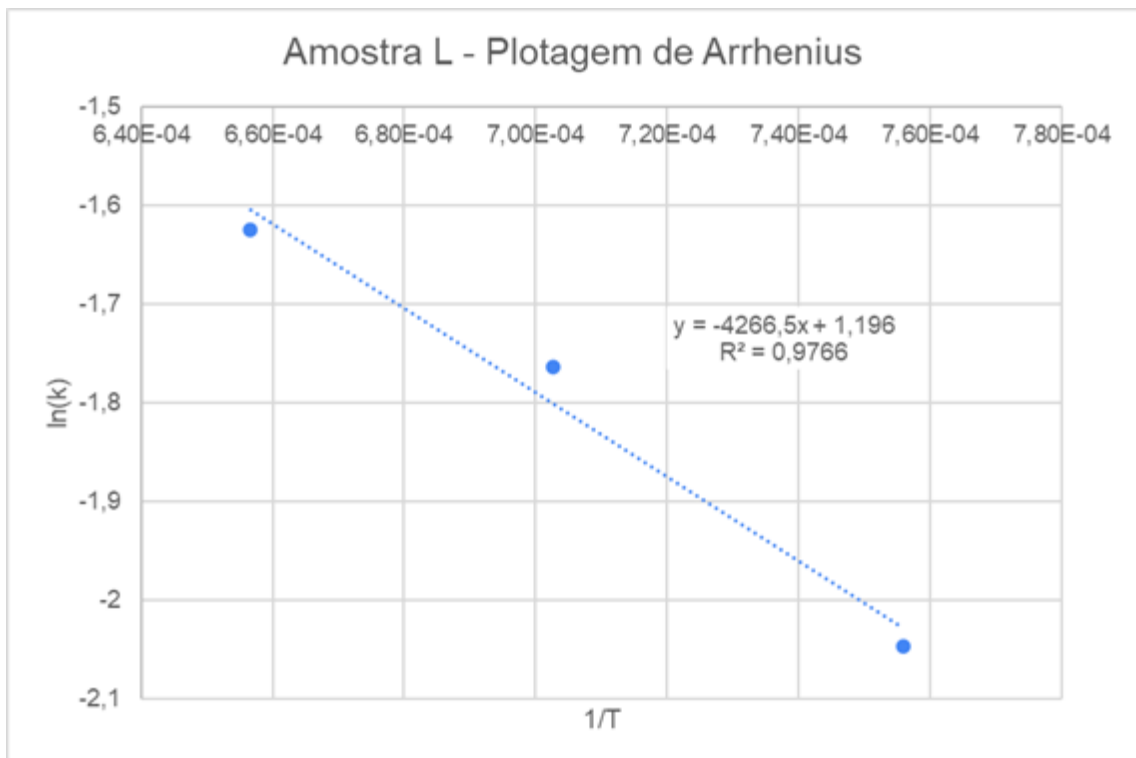


Figura 4.6: Plotagem de Arrhenius da amostra L, elaborado pelo autor

5 CONCLUSÕES

A lama originada do despoeiramento de reatores de aciarias LD (*BOF*) possui alto conteúdo de ferro. A fabricação de pelotas auto-redutoras utilizando esse resíduo e carvão vegetal é um método viável de reciclagem desse material e recuperação desse ferro, muito possivelmente como substituto para sucata na carga de um reator de aciaria LD, reduzindo assim o volume de resíduos descartados do processo.

Além disso, resíduos originários do processo de fabricação de outros metais, como o resíduo de uma usina de vanádio, podem conter conteúdos significativos de ferro e também ser reciclados da mesma maneira, sujeitos a um estudo mais especificamente aprofundado.

A inclusão de aditivos aglomerantes como cal ou melaço são capazes de reduzir energia de ativação aparente da reação de redução dessas pelotas, o que reduziria a queda de temperatura causada no banho metálico pela adição dessas pelotas auto-redutoras.

Cimento Portland também é um aditivo viável quando o processo planejado de reciclagem exigir uma resistência mecânica maior das pelotas, contando que a composição de óxidos do cimento seja levada em conta para o balanço de massa da escória do reator.

REFERÊNCIAS

- 1 US Geological Survey. *Mineral Commodity Summaries*. [S.l.]: Government Printing Office, 2009.
- 2 MOURÃO, M. B. et al. *Introdução à siderurgia*. [S.l.: s.n.], 2007.
- 3 LIU, Y. et al. Environmental and economic-related impact assessment of iron and steel production. a call for shared responsibility in global trade. 2020.
- 4 World Steel Association. *Net Zero Steel Pathway Methodology Project*. Página online acessada em 10/07/2022, disponível em: <<https://netzerosteelpathwayproject.com/>>.
- 5 ZHOU, K.; YANG, S. Emission reduction of china's steel industry: Progress and challenges. 2016.
- 6 PURWANTO, H. et al. Effect of charcoal derived from oil palm empty fruit bunch on the sinter characteristics of low grade iron ore. 2018.
- 7 ALBUQUERQUE, J. S. de. *Produção de carvão vegetal: desafios e oportunidades*. 2019. INFLORE. Página online acessada em 10/07/2022, disponível em: <<https://www.inflor.com.br/producao-de-carvao-vegetal-desafios-e-oportunidades>>.
- 8 LIMA, P. C. R. *Rompimento de Barragens no Brasil*. 2021. Duplo Expresso. Página online acessada em 10/07/2022, disponível em: <<https://duploexpresso.com/?p=102606>>.
- 9 DAS, B. et al. An overview of utilization of slag and sludge from steel industries. *Resources, conservation and recycling*, Elsevier, v. 50, n. 1, p. 40–57, 2007.
- 10 SMIL, V. et al. *Transforming the twentieth century: technical innovations and their consequences*. [S.l.]: Oxford University Press, 2006. v. 2.
- 11 LÜNGEN, H.-B.; FANDRICH, R.; SCHLOTHMANN, B.-J. *Hot metal and crude steel production*. 2014. German Steel Federation: Stahl Online. Página online acessada em 10/07/2022, disponível em: <<https://web.archive.org/web/20210116171715/https://en.stahl-online.de/index.php/topics/technology/steelmaking/>>.
- 12 MCGANNON, H. E. *The Making, Shaping and Treating of Steel*. 9. ed. [S.l.]: United States Steel Corporation, 1971.
- 13 ANDRADE, P. et al. Caracterização de lama fina de aciaria. 2005.
- 14 CHEN, H.; LIN, C.; LIU, S. Carbothermic reduction of sludges of blast furnace and basic oxygen furnace. *Scandinavian journal of metallurgy*, v. 21, n. 5, p. 218–222, 1992.
- 15 SARMA, B.; DOWNING, K.; AUKRUST, E. *Recovery of iron, carbon and zinc from steel plant waste oxides using the AISI-DOE postcombustion smelting technology*. [S.l.], 1996.

- 16 SINGH, S.; REKHA, P.; SURYA, M. Utilization of linz–donawitz slag from steel industry for waste minimization. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, Springer, v. 22, n. 3, p. 611–627, 2020.
- 17 CONNORS, K. A. *Chemical Kinetics: The Study of Reaction Rates in Solution*. [S.l.: s.n.], 1990.
- 18 LIBRETEXTS, C. *Physical and Theoretical Chemistry Textbook: The Arrhenius Law - Activation Energies*. 2020. Página online acessada em 20/11/2022, disponível em: <<https://chem.libretexts.org/@go/page/1444>>.
- 19 ESPENSON, J. *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms*. [S.l.]: McGraw-Hil, 1995.
- 20 TAKANO, C.; MOURAO, M. Comparison of high temperature behavior of self-reducing pellets produced from iron ore with that of dust from sintering plant. *ISIJ INTERNATIONAL*, v. 41, n. S, p. S22–S26, 2001. ISSN 0915-1559.
- 21 VANDOOREN J. PEETERS, P. J. V. T. J. Rate constant of the elementary reaction of carbon monoxide with hydroxyl radical. 1975.
- 22 TAKANO, C. et al. Recycling of solid wastes from integrated steelmaking plant: A sustainable alternative. *MATERIALS TRANSACTIONS*, v. 42, n. 12, p. 2506–2510, DEC 2001. ISSN 1345-9678.