

PROCESSO IRRADIADO POR MICRO-ONDAS PARA PRODUÇÃO DE FERRO GUSA

Marília Gomes Bocardo¹; Edmilson Renato de Castro²

¹Aluna de Iniciação Científica da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT);

²Professor da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT).

Resumo. *Este artigo apresenta estudo sobre a produção de ferro gusa por redução carbotérmica de minério de ferro e efetuada sob campo de micro-ondas em equipamento especialmente desenvolvido para este fim. O equipamento permite controle da potência fornecida e mede a energia de micro-ondas efetivamente aplicada à carga em processo de redução-fusão, permitindo realizar balanços de energia e determinar a taxa de reação com altos níveis de confiança, através da medida simultânea de temperatura e de massa do material sob redução, apresentando alta reprodutibilidade. As experiências foram realizadas com um gerador de micro-ondas de 2,45 GHz e potência variável até 6 kW, sendo a amostra mantida sob atmosfera de argônio. Utilizaram-se pelotas auto-redutoras contendo minério de ferro e carvão vegetal, com massa em torno de 4 g e diâmetro de 15 mm. Obtiveram-se curvas cinéticas de redução de minério de ferro e de consumo de energia durante o processo.*

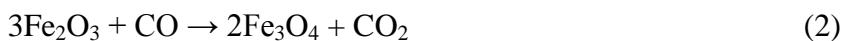
Introdução

A produção do ferro metálico é baseada principalmente na redução de minérios de ferro por materiais carbonáceos em alto-fornos. Entretanto, continua a busca por um processo de redução que poderia superar alguns dos poucos inconvenientes do alto-forno, como a transferência de calor, que desempenha um papel fundamental na velocidade global de reação. Se o calor necessário para a reação for gerado internamente à pelota, a velocidade poderá ser显著mente aumentada. O aquecimento de minério de ferro através de micro-ondas é um estudo que busca uma alternativa para resolver o problema de transferência de calor lenta encontrado em processos de redução carbotérmica convencionais. Estudos cinéticos apontam para a transferência de calor à carga como um dos determinantes da cinética da redução. O sistema de aquecimento convencional não tem a habilidade de fornecer calor no interior da pelota através de uma rápida taxa de reação que seja suficiente para compensar o consumo de calor pela gaseificação do carbono de acordo com a reação de Boudouard. Consequentemente, a redução carbotérmica usando aquecimento convencional resulta em pelotas com o “centro frio” e, consequentemente, baixas taxas de redução. A taxa de reação global para o processo está limitada através da reação de gaseificação do carbono (Seaton *et al.*, 1983).

Quando um óxido de ferro e carbono sólido são misturados e aquecidos numa temperatura de redução, a reação ocorre segundo o mecanismo: reação gás-sólido com intermediários gasosos (reações de 2 a 5) e a reação (1) sólido-sólido tem participação desprezível no processo de redução do minério de ferro devido a fatores cinéticos (baixa velocidade de reação em comparação às reações gás-sólido).



Reações gás-sólido com intermediários gasosos:





A aplicação da energia de micro-ondas é um jeito de reverter o problema da transferência de calor inteiramente através da geração de energia necessária para governar a gaseificação no interior da pelota. Resultados registrados por Standish *et al.* (1990) que realizaram testes de aquecimento e redução usando energia de micro-ondas, fizeram aumentar o interesse nesta tecnologia.

Material e Métodos

Determinação do ferro no minério de Carajás

Seguindo o método de Kobal e Sartório (1982), pesou-se com precisão de 0,1 mg de 0,2500 a 0,3000 g (m) do minério, passando quantitativamente para um Erlenmeyer de 750 mL. A este minério adicionou-se 20 mL de solução 6 N de ácido clorídrico, aquecendo brandamente até ataque completo para concentrá-lo a alguns mililitros. À fervura, adicionou-se solução de SnCl_2 , gota a gota, até desaparecer a cor amarela de Fe^{3+} e uma gota a mais, evitando excesso maior. Resfriou-se externamente, diluindo a aproximadamente 10 mL com água destilada e em seguida acrescentando 10 mL de solução de HgCl_2 , com agitação. Apareceu um precipitado branco (se precipitar cinzento, desprezar). Após alguns minutos, diluiu-se com 200 mL de água e em seguida adicionou-se 20 mL de solução de Zimmermann. Esta solução foi titulada a frio, vagarosamente, com solução 0,1 N de KMnO_4 até haver coloração rósea persistente por 10 segundos. Anotou-se o volume (V) consumido da solução de KMnO_4 . 1 mL de KMnO_4 0,1 N corresponde a 0,005585 g de Fe. Sendo (f) o fator de correção da solução de KMnO_4 e m a massa da amostra de minério, as porcentagens calculadas em ferro são calculadas através da equação 6:

$$\%Fe = (V \times f \times 0,005585 \times 100)/m \quad (6)$$

Determinação do Teor de Cinzas no Carvão Vegetal

De acordo com a norma NBR 8112 da ABNT (1986), pesou-se 1,0 g de combustível (m) isento de umidade e de granulometria inferior a 0,210 mm, em um cadiño de porcelana sem tampa (m_0), previamente seco e tarado. Colocou-se o cadiño com a amostra de carvão vegetal em uma mufla previamente aquecida a $700 \pm 10^\circ\text{C}$. O cadiño permaneceu na mufla até que o carvão queimasse completamente. O cadiño com o resíduo (cinzas) retirados da mufla foi esfriado em dessecador (m_1) e determinou-se a massa final através da equação 7. Os resultados obtidos em duplicata na determinação dos teores de cinzas ($\%CZ$) não devem diferir um do outro em valores relativos maiores que 10%.

$$\%CZ = [(m_1 - m_0)/m] \times 100 \quad (7)$$

Determinação do Teor de Matéria Volátil no Carvão Vegetal

De acordo com a norma NBR 8112 da ABNT (1986), colocou-se 1,0 g de carvão vegetal (m) isento de umidade e de granulometria inferior a 0,210 mm e superior a 0,150 mm em um cadiño com tampa, previamente seco e tarado. Posicionou-se o cadiño com a amostra de carvão vegetal (m_2) sobre a porta da mufla previamente aquecida a $900 \pm 10^\circ\text{C}$ durante 3 minutos. Após este tempo, o cadiño foi inserido no interior da mufla por 7 minutos com a porta fechada. Retirou-se o cadiño com a amostra (m_3) da mufla, deixando resfriar em dessecador e determinando a massa final através da equação 8. Os resultados obtidos em

duplicata na determinação dos teores de matérias voláteis (%MV) não devem diferir um do outro em valores relativos maiores que 2%.

$$\%MV = [(m_2 - m_3)/m] \times 100 \quad (8)$$

Determinação do Teor de Carbono Fixo no Carvão Vegetal

O teor de carbono fixo (%CF) é uma medida indireta e pode ser calculado de acordo com a equação 9:

$$\%CF = 100 - (\%CZ + \%MV) \quad (9)$$

Preparação das pelotas auto-redutoras

Foram preparadas pelotas com minério de ferro Carajás e redutor carvão vegetal em proporção estequiométrica com 0,5% de aglomerante hidroxietil celulose. O processo de pelotização consiste em uma pesagem precisa dos materiais em uma balança analítica. A homogeneização foi realizada através de um misturador tipo "V" e a esta mistura efetuava-se uma pelotização manual onde se adicionava aproximadamente 20% em água para proporcionar a ligação intergranular dos componentes. Após esta etapa, as pelotas permaneciam por 24 horas secando ao ar e foram transferidas para uma estufa a 110°C por mais 24 horas. As pelotas foram resfriadas em dessecador e então sua superfície foi raspada até obter um diâmetro uniforme de 15 mm e massa aproximada de 4 g cada. Novamente as pelotas foram transferidas para uma estufa a 110°C por 4 horas e armazenadas em um dessecador com sílica gel com dessecante até o ensaio.

Determinação da taxa de reação

A taxa de reação é definida como sendo a porcentagem do material reagido e foi determinado pela perda de peso. O cálculo da quantidade de material que reagiu durante cada experimento realizado foi efetuado empregando-se a seguinte equação:

$$\%TR = [(M_i - M_t)/(M_i \times M)] \times 100 \quad (9)$$

Onde:

TR = Taxa de reação (%)

M_i = Peso inicial da amostra (g)

M_t = Peso no instante t ; (g)

M = Porcentagem máxima de perda de peso (35%)

Determinação da potência refletida pelo sistema

As potências irradiadas, refletidas e efetivas foram automaticamente registradas por um aquisitor de dados e calculadas conforme a equação 10 para a energia (ou potência) refletida.

$$E_{refl} = E_{irr} - E_{ef} \quad (10)$$

Onde:

E_{refl} = energia (ou potência) de micro-ondas refletida pelo equipamento durante o processo de redução carbotérmica (kJ ou W);

E_{irr} = energia (ou potência) de micro-ondas irradiada durante o processo de redução carbotérmica (kJ ou W);

E_{ef} = energia (ou potência) de micro-ondas efetivamente utilizada no processo de redução carbotérmica (kJ ou W);

Ensaios de redução carbotérmica das pelotas com micro-ondas

As pelotas foram pesadas (massa aproximada de 25g) e colocadas em um cadrinho de porcelana de 100 mL. Esta carga foi colocada no centro de uma peça de fibra cerâmica anular, revestida internamente com carbeto de silício. Este conjunto foi colocado sobre um suporte cerâmico, no interior de um forno de micro-ondas. Este suporte é apoiado em uma balança semi-analítica. A posição do cadrinho com as pelotas no interior do forno foi sempre o centro. As pelotas foram irradiadas com micro-ondas de 2,45 GHz com potência entre 1000, 2000 e 3000 Watts. Foram realizados também ensaios em cadrinho de grafite de 100 mL com 2000 Watts, sem o registro da variação de massa e em prato giratório. A câmara de reação foi mantida inerte com gás argônio seco com uma vazão de 1,0 L/min. A cada 3 minutos, registrou-se a perda de massa das pelotas para monitorar a taxa de reação. Um termômetro digital instalado na parte superior do equipamento foi usado para medir a temperatura da superfície do meio reagente. O sistema de medição consiste em um termômetro infravermelho na faixa -50 a 900°C e um pirômetro óptico na faixa 900 – 2000°C. A irradiação por micro-ondas foi mantida até que a perda de massa tornou-se nula ou quando as pelotas reduzidas ganhavam peso através de sua oxidação ou ainda quando se alcançava 30 minutos de ensaio. Os fumos gerados no processo foram descartados, após controle analítico. O forno consiste em uma cavidade retangular de aço inoxidável de 38 L de volume, conectada a um gerador de micro-ondas de 2,45 GHz de potência regulável até 6 kW, protegido por um circulador. Dispõe de um acoplador direcional para permitir a medida da potência de micro-ondas irradiada ao sistema reagente e a refletida pelo mesmo sistema. O esquema do equipamento é apresentado pela Figura 1.

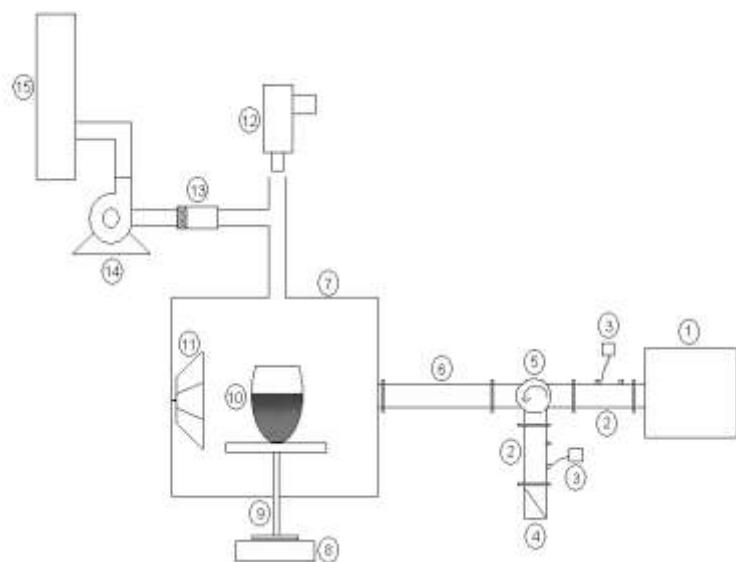


Figura 1 – Esquema do forno para redução carbotérmica e fusão incentivada por micro-ondas. Legenda: 1 - Gerador de micro-ondas de 2,45 GHz de potência regulável até 6 kW; 2 – Acopladores direcionais; 3 – Medidores de potência de micro-ondas; 4 – Carga dissipativa de micro-ondas refletida; 5 – Circulador; 6 – Trecho de guia de onda; 7 – Cavidade de aço inoxidável; 8 – Balança semi-analítica até 3 kg; 9 – Suporte de cadrinho em cerâmica; 10 – Cadrinho de grafite e/ou porcelana de 100 mL; 11 – Misturador de modos; 12 – Termômetro digital; 13 – Analisador de gases; 14 – Exaustor; 15 – Chaminé.

Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta a análise química imediata para o carvão vegetal. O teor de ferro presente no minério de Carajás foi de 66,7%.

Tabela 1 - Análise imediata do carvão vegetal (% em peso).

C _{Fixo}	Cinzas	Matéria volátil
75,06	3,91	21,03

A figura 2 apresenta a taxa de reação em função do tempo de exposição à irradiação por micro-ondas. Este gráfico apresenta resultados da evolução da taxa de reação para três repetições. Os dados das medidas contínuas de perda de massa foram matematicamente tratados através da equação 9.

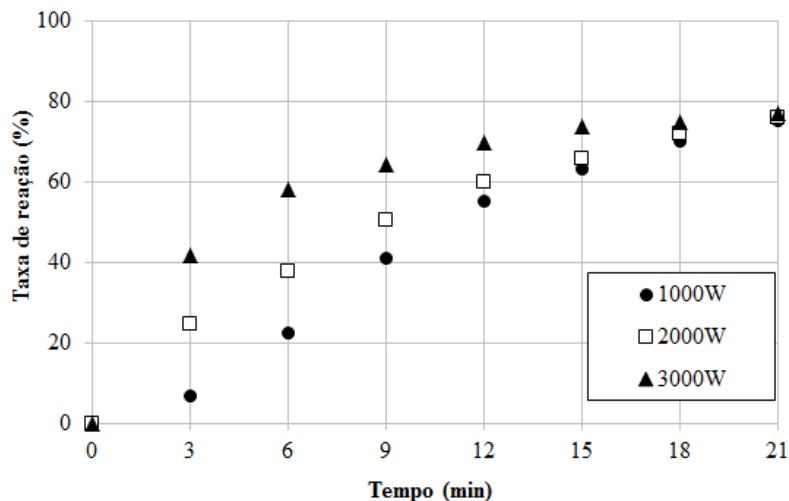


Figura 2: Taxa de reação em função do tempo de exposição a três níveis de potências às micro-ondas

A figura 3 mostra a evolução do perfil de temperatura encontrado nas amostras durante o processo de redução nos três níveis de potência de micro-ondas irradiada.

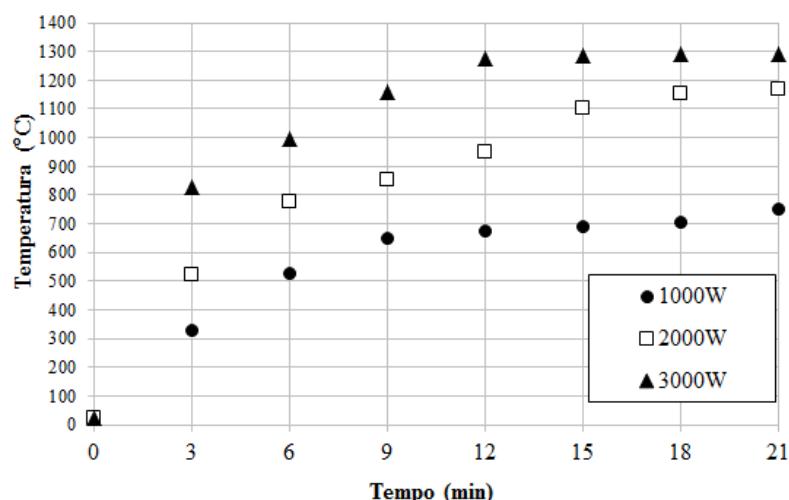


Figura 3: Temperatura da superfície das pelotas em função do tempo de exposição a três níveis de potências às micro-ondas.

A figura 4 mostra a evolução da potência de micro-ondas refletida pelo sistema durante a redução carbotérmica calculada através da equação 10.

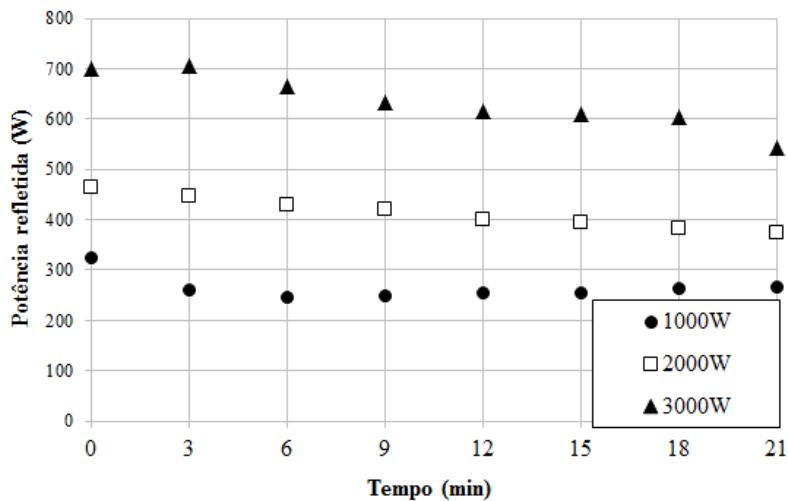


Figura 4 – Perfil da evolução da potência de micro-ondas refletida (W) na redução carbotérmica.

Nas curvas de redução apresentadas pela figura 2 observa-se melhor resultado para com as pelotas irradiadas a 3000 W apenas no período inicial. Porém, as taxas de reação apresentadas mostraram que após 21 minutos de reação não há mais variação de massa significativa, o que indica o término da reação de redução do minério. Todos os testes realizados atingiram em torno de 77% da taxa de reação. Isto se deve provavelmente a perda de calor da massa reagente para o meio ambiente por falta de isolamento térmico. Observou-se ainda que durante o ensaio, em se mantendo o fornecimento da energia de micro-ondas, isto é, a alimentada à cavidade, a diminuição da energia refletida como mostrado pela figura 4, se deve ao período de aumento da absorção da potência efetiva e está relacionado com as mudanças de etapas da amostra, ou seja, a variação da constante dielétrica, além das perdas de energia para o sistema, não quantificadas neste trabalho.

Um problema comum encontrado nos ensaios com micro-ondas é a dificuldade medir corretamente a temperatura. A figura 3 mostra a temperatura da superfície das pelotas. Os ensaios com 2000 W e 3000 W ultrapassaram a temperatura de redução, isto é 1150°C, mas não obtiveram uma completa taxa de reação. Isto se deve a provavelmente a falta de homogeneidade da temperatura no interior da carga. Outro problema era a formação de arcos voltaicos na superfície da pelota devido à formação de partículas metálicas, trincas, podendo falsear as medições. Quando tal fenômeno ocorria o ensaio era interrompido por medida de precaução para não danificar o equipamento.

Os ensaios realizados com cadiño de grafite de 100 mL em prato giratório impossibilitou o registro da variação de massa. Ao término dos ensaios constatou-se completa taxa de reação além de nódulos de ferro gusa.

Conclusões

É possível observar que os ensaios não atingiram completa redução. Isto pode ser atribuído a possíveis diferenças de temperatura entre a carga de pelotas ocasionada por uma ineficiente distribuição da energia de micro-ondas além da falta de isolamento térmico. Porém, os experimentos realizados demonstraram ser possível obter 100% de taxa de reação além de ferro gusa líquido, pois na maioria dos ensaios encontraram-se gotas de ferro no fundo do

cadinho. O motivo dos ensaios realizados a 2000 W sem o registro de variação da massa, mas com o cadinho sob um prato giratório foi para comprovar este fenômeno.

Referências Bibliográficas

- NBR 8112: Carvão Vegetal – Análise Imediata. *Associação Brasileira de Normas Técnicas*, Rio de Janeiro, 1986. 5p.
- Kobal, J.; Sartório, L. (1982) *Química Analítica Quantitativa*. São Paulo, Moderna.
- Seaton, C.E.; Foster, J.J.; Velasco, J. (1983) Reduction Kinetics of hematite and Magnetite Pellets Containing Coal Char. *Transactions ISIJ*, **23**, 490-496.
- Standish, N.; Worner, H. E Gupta, G. (1990) Temperature Distribution in Microwave Heated Iron Ore - Carbon Composites. *Journal of Microwave Power and Eletromagnetic Energy*, **25**, 75 - 80.