

UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS SIDERÚRGICOS NA PRODUÇÃO DE COQUE ALTAMENTE REATIVO: UMA ABORDAGEM PARA REDUÇÃO DE EMISSÕES E CONTRIBUIÇÃO PARA ECONOMIA CIRCULAR*

Anderson Azevedo Agra¹
Vicente Martin Biazon²
Bruno Pinheiro da Silva³
Bruno Deves Flores⁴
Antônio Cezar Faria Vilela⁴
Ismael Vemdrame Flores⁵
Eduardo Osório⁴

Resumo

A redução das emissões de gases do efeito estufa (GEE), o aumento da eficiência energética e a reutilização de resíduos siderúrgicos são necessidades cruciais na indústria siderúrgica. Uma tecnologia estratégica que pode contribuir nesse sentido é o uso do coque altamente reativo (CAR) como substituto do nut coke nos altos-fornos. O CAR é produzido pela carbonização de misturas de carvões e minério de ferro. Este estudo analisa a utilização de resíduos siderúrgicos como substitutos do minério de ferro na produção de CAR, uma tecnologia estratégica para a redução das emissões de GEE e para a melhoria da eficiência energética na siderurgia. Os efeitos do uso desses materiais no comportamento de pirólise e termoplasticidade das misturas com carvões foram avaliados. Além disso, investigou-se a eficiência de aumento de reatividade e a resistência mecânica dos CAR produzidos. Os resultados demonstraram que, além de ser viável tecnicamente, essa abordagem oferece vantagens para certos resíduos. Por exemplo, é possível obter coques mais resistentes utilizando resíduos que apresentam menor degradação da fluidez das misturas, além de obter maior reatividade com resíduos de granulometria fina que contenham compostos catalíticos além do ferro.

Palavras-chave: CAR, Economia circular, Descarbonização, resíduos siderúrgicos.

UTILIZATION OF STEEL WASTE IN THE HIGHLY REACTIVE COKE PRODUCTION: AN APPROACH FOR EMISSION REDUCTION AND CONTRIBUTION TO CIRCULAR ECONOMY

Abstract

The reduction of greenhouse gas emissions (GHG), increased energy efficiency, and the reuse of steel waste are crucial needs in the steel industry. One strategic technology that can contribute in this regard is the use of highly reactive coke (HRC) as a substitute for nut coke in blast furnaces. HRC is produced by carbonizing blends of coals and iron ore. This study examines the utilization of steel waste as substitutes for iron ore in HRC production, which is a strategic technology for reducing GHG emissions and improving energy efficiency in steelmaking. The effects of using these materials on the pyrolysis behavior and thermoplasticity of coal blends were evaluated. Additionally, the reactivity enhancement efficiency and mechanical strength of the produced HRC were investigated. The results demonstrated that, in addition to being technically feasible, this approach offers advantages for certain waste materials. For example, it is possible to obtain more resistant cokes by using wastes that exhibit less degradation of blend fluidity, as well as achieving higher reactivity with fine-grained wastes containing catalytic compounds other than iron.

Keywords: Highly reactive coke - HRC, Circular economy, Decarbonization, Steel waste

¹ Mestre, Laboratório de Siderurgia, PPGE3M/UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

² Engenheiro, Laboratório de Siderurgia, PPGE3M/UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

³ Mestre, Ternium-BR, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

⁴ Professor Dr., Laboratório de Siderurgia, PPGE3M/UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

⁵ Professor Dr., Laboratório de Siderurgia, PPGE3M/UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

As emissões de gases de efeito estufa (GEE) provenientes da siderurgia atingiram um total de 2,6 bilhões de toneladas em 2020, representando de 7 a 9% das emissões globais antropogênicas de CO₂ [1]. Em média, a produção de uma tonelada de aço bruto gera 1,89 toneladas de CO₂. No Brasil, a siderurgia é responsável por 39% das emissões do setor industrial [2]. Dentre as rotas de produção de aço existentes, o alto-forno é o processo que mais contribui para essas emissões, sendo responsável por 69% do CO₂ liberado [3]. Esses números ressaltam a necessidade de reduzir as emissões de gases de efeito estufa, melhorar a eficiência energética e aproveitar os resíduos gerados nos processos siderúrgicos. Mesmo nos cenários mais otimistas de sustentabilidade, conforme indicado por roadmaps como os da IEA (2020) [4], estima-se que em 2050 a produção global de ferro primário através de altos-fornos ainda representará cerca de 30% da produção total. Portanto, é essencial continuar desenvolvendo tecnologias para as rotas tradicionais, especialmente para o processo de alto-forno, não apenas para manter a competitividade das empresas, mas também para atingir as metas de redução de emissões. Nesse contexto, uma tecnologia originária do Japão tem se mostrado muito promissora: o coque altamente reativo (CAR), produzido a partir da carbonização de misturas de carvão e minério de ferro. A utilização desse novo material no alto-forno tem o potencial de melhorar significativamente a eficiência de redução dos óxidos de ferro no reator, graças à diminuição da temperatura de reserva térmica (T_{ZRT}) [5]. Essa redução na T_{ZRT} é possível devido ao uso de um coque com maior reatividade ao CO₂. A teoria por trás dessa tecnologia é baseada no fato de que coques altamente reativos começam a reagir com o CO₂ em temperaturas mais baixas do que os coques convencionais, resultando na redução da T_{ZRT} dos altos-fornos. Como consequência, a relação de concentração de gás (CO/(CO + CO₂)) e o equilíbrio Fe/FeO são alterados no sentido de exigir menos CO para a reação de redução. Além disso, do ponto de vista cinético, essa redução de temperatura também é importante, pois permite a redução da wustita em temperaturas mais baixas do que aquelas em que ocorre o amolecimento das fases de ferro responsáveis pela obstrução dos microporos da carga ferrosa. Portanto, o uso do CAR pode aumentar a eficiência de utilização do gás redutor e consequentemente reduzir o consumo de agente redutor no alto-forno [6,7].

A forma de utilização do CAR com maior potencial para o alto-forno é juntamente com a carga ferrosa, desempenhando um papel semelhante ao do nut coke. Essa abordagem permite que a permeabilidade à passagem do gás dentro do alto-forno seja mantida pelo coque convencional (preferencialmente de baixa reatividade e alta resistência mecânica), enquanto o CAR atua exclusivamente na formação de gases redutores para os óxidos de ferro. Além disso, a maior reatividade do CAR torna-o um protetor do coque convencional, uma vez que este reage preferencialmente com o CO₂, atuando como um material de sacrifício no processo de gaseificação.

Existem basicamente duas abordagens para a produção de coque altamente reativo em coquearias convencionais. A primeira envolve a adição de compostos catalisadores da reação de Boudouard às misturas de carvão antes da coqueificação, enquanto a segunda abordagem consiste na impregnação da superfície do coque já produzido [8]. Existe também uma abordagem alternativa que gera coque altamente reativo sem a necessidade de coquearias. Nessa tecnologia, briquetes são produzidos a partir de misturas de material carbonoso e minério de ferro. Esses briquetes são posteriormente carbonizados em um forno de cuba,

resultando em um compósito composto por coque e ferro metálico, também conhecido como ferro-coque [9]. A empresa japonesa JFE Steel lidera o desenvolvimento dessa tecnologia e iniciou a construção de uma planta de 300 t/dia em 2017, com o objetivo de disponibilizar o produto no mercado já em 2022.

Além de oferecer vantagens em termos de eficiência energética e redução de emissões, essa linha de pesquisa também levanta a possibilidade de utilizar matérias-primas menos nobres, como carvões não coqueificáveis e minérios de baixa redutibilidade. Nesse sentido, surge a oportunidade de utilizar resíduos siderúrgicos como matéria-prima para o CAR, principalmente com enfoque na substituição do minério de ferro. Essa abordagem combina as iniciativas de descarbonização com a economia circular, atendendo outra necessidade da indústria siderúrgica, a qual gera em média 55-70 kg de pós e lamas (usina integrada) por tonelada de aço bruto. Este trabalho tem como objetivo compilar os principais resultados obtidos em uma tese de doutorado recente sobre o uso de resíduos siderúrgicos como fonte de elementos catalisadores para a produção de CAR [10].

2 METODOLOGIA

MATERIAIS-PRIMAS

Os coques altamente reativos deste trabalho foram produzidos por meio da carbonização de misturas de carvões (fontes de carbono - FC) com minério de ferro ou resíduos (Fontes de elementos catalisadores – FEC). O termo FEC é utilizado uma vez que esses materiais são os principais responsáveis por portar as espécies que catalisam a reação de Boudouard.

Foram selecionadas duas fontes de carbono (FC): o carvão B1 e a mistura de carvões BS. A FC B1 é caracterizada por apresentar baixo teor de voláteis (19,7%) e fluidez média (255 ddpm). Já a mistura de carvões BS é composta por 70% de um carvão com alto teor de material volátil (35,0%) e alta fluidez (71133 ddpm), além de 30% de um carvão com matéria volátil média (24,0%), que não possui propriedades coqueificantes.

As FEC selecionadas para o estudo foram minério de ferro (MF), carepa (CA) e lama fina de aciaria a oxigênio (LA). O MF é o material tipicamente utilizado para produzir CAR na literatura. Já os dois resíduos selecionados representam classes distintas de resíduos disponíveis na siderurgia. A caracterização desses materiais pode ser vista na Tabela 1 abaixo.

Tabela 1 – Caracterização das fontes de elementos catalisadores utilizados no trabalho.

	Fe ^t	Fe ⁰	Fe ₂ O ₃	FeO	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	S	SiO ₂	TiO ₂	ZnO
	(%)														
MF	61,60	0,00	88,00	0,10	1,53	0,01	0,01	0,04	0,13	0,11	0,06	0,00	6,20	0,07	0,00
CA	73,80	0,10	38,70	60,00	0,08	0,11	0,00	0,02	0,16	0,03	0,05	0,02	0,60	0,00	0,00
LA	52,10	2,00	54,90	15,00	0,11	15,29	0,00	3,02	0,16	0,06	0,21	0,05	1,10	0,00	0,43

No presente estudo, o minério de ferro foi utilizado com um tamanho médio estatístico (TME) de 0,089 mm, enquanto os resíduos, carepa e lama fina de aciaria, apresentaram TME de 0,215 mm e 0,010 mm, respectivamente.

TESTE DE PLASTOMETRIA GIESELER E DILATOMETRIA AUDIBERT-ARNU

O ensaio de Plastometria Gieseler e Dilatometria Audibert-Arnu foram realizados conforme os procedimentos estabelecidos pelas normas ASTM D2639 e ASTM D5515, respectivamente, para acessar o impacto da adição das FEC sobre o comportamento termoplástico dos carvões. Os testes foram conduzidos para três diferentes misturas contendo 30% em massa das distintas FEC estudadas. As FC utilizadas na plastometria e dilatometria foram os carvões B1 e BS, respectivamente.

PRODUÇÃO DOS CAR EM ESCALA DE LABORATÓRIO

Os CAR de laboratório foram produzidos através de briquetagem seguido de carbonização. A produção dos briquetes laboratoriais foi realizada a partir de misturas contendo 1 kg de materiais, utilizando um misturador tipo Wagner. As misturas foram preparadas mantendo uma proporção fixa de 70% para fonte de carbono (FC) e 30% para fonte de elementos catalisadores (FEC). Além disso, foram adicionados 2,5% de amido pré-gelatinizado e 2,5% de água para auxiliar na resistência dos briquetes antes da etapa de carbonização. A briquetagem foi realizada em uma prensa hidráulica de laboratório, Nowak, resultando na obtenção de 60 briquetes cilíndricos com aproximadamente 17,1 g cada um.

No processo de carbonização, os briquetes foram colocados em cadinhos de alumina e introduzidos em um forno elétrico resistivo previamente aquecido a 250°C. A partir do carregamento, o material foi aquecido a uma taxa de 3°C por minuto até atingir a temperatura de 1030°C, mantida por uma hora. Durante todo o processo de carbonização e durante o resfriamento subsequente, um fluxo contínuo de nitrogênio foi aplicado com uma taxa de 5 l/min. Antes de serem submetidos à carbonização, os briquetes foram secos por 12 horas a uma temperatura de 60°C.

AVALIAÇÃO DA REATIVIDADE DOS CAR

Os ensaios de reatividade foram realizados em uma termobalança Netzsch STA 409 PC Luxx, utilizando amostras cilíndricas (400-500 mg) com diâmetro e altura de 8 mm obtidas dos briquetes de CAR produzidos. O perfil térmico aplicado consistiu em um primeiro aquecimento em uma atmosfera inerte de nitrogênio (N₂) até 700°C, seguido por um patamar isotérmico de 10 minutos nessa temperatura. Em seguida, foi realizado um aquecimento em atmosfera reativa (CO/CO₂ = 50/50) a uma taxa de 10°C por minuto até a amostra atingir 1200°C. Os parâmetros analisados no ensaio foram a perda de massa ao longo do teste e a temperatura de início de gaseificação. Para mais detalhes sobre o método de correção das curvas e a determinação da temperatura de início de gaseificação, recomenda-se consultar a referência [10].

ENSAIOS TECNOLÓGICOS DOS CAR

Os CAR produzidos em escala de laboratório foram submetidos ao teste de resistência ao tamboramento (I₆₀₀). Para esse teste, foram utilizadas 30 partículas de CAR com granulometria entre 19,0 mm e 22,4 mm. Essas amostras foram colocadas em um tambor com diâmetro de 130 mm e comprimento de 700 mm. Durante o teste, as amostras foram submetidas a quedas e abrasão devido à rotação do tambor a uma velocidade de 20 R.P.M. por 30 minutos (600 rotações). O índice I₆₀₀ é calculado com base na massa retida em uma peneira de malha de 9,5 mm após o teste.

Além disso, os índices tecnológicos CRI (*coke reactivity index*) e CSR (*coke strength after reaction*) foram determinados para os CAR utilizando a metodologia descrita na norma ISO 18894.

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

A microestrutura porosa dos CAR produzidos foi avaliada por meio da combinação de técnicas de microscopia óptica e análise de imagens, seguindo a metodologia desenvolvida em trabalhos anteriores [11,12]. Em linhas gerais, a técnica consiste na captura de múltiplas imagens (mosaico) de cinco blocos polidos obtidos pelo embutimento a frio de partículas de CAR com granulometria entre 19-22,4 mm. Para a captura dessas imagens foi utilizado um microscópio Zeiss Imager.M2m com magnificação de 100x. Os mosaicos analisados para cada um dos 5 blocos polidos continham área de 97,25 mm². Essas imagens foram tratadas e analisadas no software ImageJ, a partir de pequenas modificações do método em AGRA et al., 2019 e 2021.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 INFLUÊNCIA DA FEC NA TERMOPLASTICIDADE DE MISTURAS PRECURSORAS DE CAR

A Figura 1 mostra o impacto das diferentes fontes de elementos catalisadores estudados sobre (a) plastometria Gieseler e (b) dilatométrica Audibert-Arnu. As siglas utilizadas, e.g. B1-MF30, identificam a FC empregada, seguida da FEC e seu percentual adicionado.

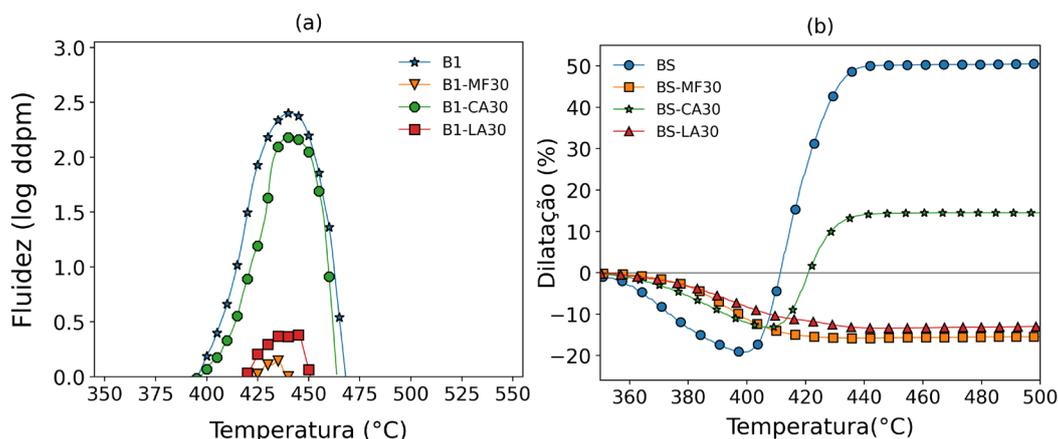


Figura 1 – (a) Curvas de plastometria Gieseler e (b) de dilatométrica Audibert-Arnu das misturas de FC com minério de ferro e resíduos siderúrgicos.

A adição de 30% de MF nas misturas com a FC B1 resulta em uma severa degradação da fluidez, como ilustrado na Figura 1a. Observa-se uma redução significativa na fluidez máxima e redução do intervalo plástico com um aumento na temperatura de amolecimento e uma diminuição na temperatura de ressolidificação. Em comparação, as misturas contendo resíduos apresentam uma degradação menos acentuada, especialmente quando se utiliza CA. A adição de 30% de MF reduziu a fluidez máxima do carvão B1 de 255 ddpm para 1,5 ddpm. Por outro lado, ao utilizar o mesmo teor de carepa (CA), a fluidez máxima permanece em torno de 157 ddpm. Os dados da Figura 1b mostram o comportamento em dilatométrica. É possível observar que a adição de 30% de CA reduz a máxima dilatação da mistura BS de 51% para 15%. Já para as combinações com MF e LA, a capacidade de dilatação é completamente deteriorada, observando-se apenas contração.

De modo geral, a degradação da fluidez nas misturas de carvão e FEC pode ser atribuída a uma combinação de efeitos físicos e químicos. Tanto o minério de ferro (MF) quanto os resíduos estudados são considerados materiais inertes à

coqueificação, o que significa que, quando aquecidos, não exibem os fenômenos termoplásticos dos carvões coqueificáveis. Além disso, esses materiais adsorvem o metaplasto formado durante o aquecimento da fração reativa dos carvões, o que contribui ainda mais para a redução da fluidez [13]. Esses fenômenos são conhecidos como efeitos físicos.

Por outro lado, os efeitos químicos estão relacionados aos elementos presentes ou às reações que ocorrem durante o processo. As matérias-primas ferrosas são compostas por óxidos que passam por uma redução parcial ao reagirem com os voláteis liberados durante a degradação térmica dos carvões. Essas reações têm um impacto direto no desenvolvimento termoplástico, uma vez que ocorrem consumindo hidrogênio e liberando oxigênio no sistema, favorecendo as reações de reticulação [15,16].

Em geral, entende-se que o efeito físico está correlacionado com a área superficial da FEC, que, por sua vez, está relacionada ao tamanho e distribuição das partículas. Já o efeito químico é mais pronunciado quanto maior for o grau de oxidação da FEC. No caso dos materiais avaliados neste trabalho, pode-se relacionar a maior degradação termoplástica causada pelo MF à composição do ferro, que é predominantemente Fe_2O_3 (Tabela 1), o que confere um maior potencial termodinâmico para a redução simultaneamente ao intervalo plástico, degradando a fluidez. Esse é também o motivo pelo qual a carepa tem um impacto menor nessas propriedades, uma vez que é mais rica em FeO , óxido de mais difícil redução. A lama fina de aciaria (LA), que apresenta uma oxidação intermediária entre o MF e o CA, também mostrou um impacto significativo na degradação da fluidez da mistura. No entanto, isso pode ser atribuído à área superficial elevada do material, resultante da fina dispersão das partículas do resíduo. Uma avaliação detalhada sobre o efeito do oxigênio redutível e da área superficial dos resíduos sobre a degradação termoplástica foi realizada em Agra (2023) [10], desenvolvendo-se uma equação de previsão de degradação de máxima fluidez e intervalo plástico, vide abaixo.

$$\Delta\text{MaxF} = -81,1889 + 28,0734 \times \log(\text{As}) + 2,3123 \times (\text{OR}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}/\text{Fe}_{\text{Total}}) \quad (1)$$

$$\Delta\text{IP} = -49,5967 + 15,4056 \times \log(\text{As}) + 1,5907 \times (\text{OR}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}/\text{Fe}_{\text{Total}}) \quad (2)$$

Os respectivos coeficientes de determinação (R^2) das relações acima com os dados medidos tem os valores de 0,92 e 0,83.

3.2 IMPACTO DO USO DE DIFERENTES FEC NA REATIVIDADE DE CAR

Nas Figuras 2a-d são apresentados os resultados obtidos através dos ensaios de reatividade em TGA para os CAR. As Figuras 2a e b apresentam a massa e a sua variação em função da temperatura, enquanto as Figuras 2c e d ilustram a conversão total (ao final do ensaio) e a temperatura de início de gaseificação dos CAR.

As Figuras 2a e 2b destacam o comportamento distinto entre o coque convencional (BS sem FEC) e os CAR produzidos com misturas de BS+FEC (MF, CA ou LA). É perceptível que o coque convencional mantém sua massa praticamente inalterada até atingir uma temperatura suficiente para que a reação de gaseificação com o CO_2 comece a ocorrer de forma pronunciada (perda de massa). Por outro lado, os CAR exibem um comportamento bastante distinto. Nos estágios iniciais do ensaio, ao invés de perda de massa, observa-se um ganho de massa. Esse efeito ocorre devido à oxidação do ferro metálico presente no CAR, gerado pela redução dos óxidos de ferro durante a carbonização, conforme $\text{Fe} + \text{CO}_2 = \text{FeO} + \text{CO}$. Essa

oxidação é seguida por reações de redução ($\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$), sendo a resultante da soma dessas duas reações a reação de Boudouard ($\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$). Inicialmente, a reação de oxidação é mais intensa, resultando no ganho de massa. Posteriormente, a perda de massa causada pela reação de Boudouard catalisada se torna predominante, levando a uma perda de massa com taxa significativa. Estudos científicos anteriores comprovaram que esse ciclo de oxidação-redução é o mecanismo responsável pela catálise da gaseificação do carbono pelo ferro [16]. Nas Figuras 2c e 2d, pode-se observar o aumento significativo na reatividade decorrente do uso dos FEC, tanto na temperatura de início de gaseificação (T_s) quanto na conversão nos ensaios de reatividade. Verifica-se que a T_s e a conversão da amostra de referência BS passem de 1047°C e 17,3%, respectivamente, para 917°C e 44% quando adicionados 30% de MF. No caso da amostra com 30% de CA, a T_s obtida foi de 925°C , com uma conversão de 40%. Já o CAR produzido com LA demonstrou a maior reatividade dentre as amostras avaliadas, com T_s de 877°C e uma conversão de 76,9%.

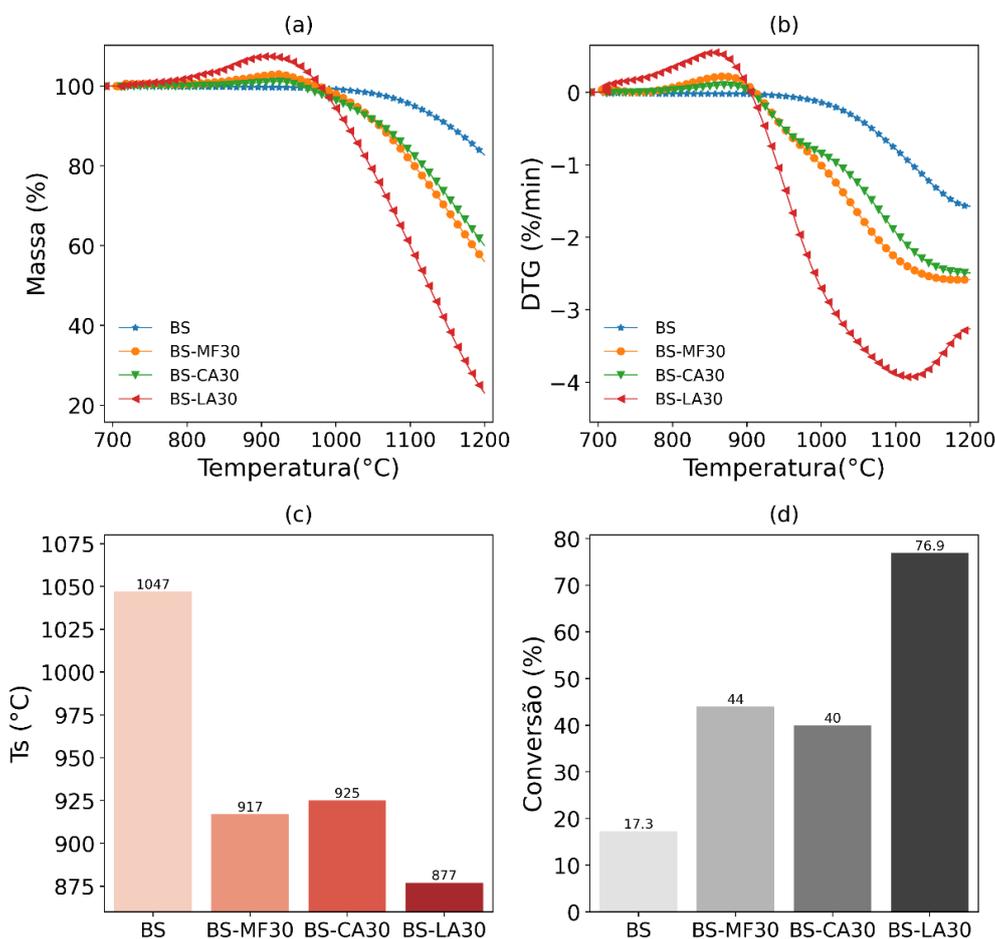


Figura 2 – Dados dos ensaios de reatividade em TGA dos CAR (a) massa e (b) variação de massa em função da temperatura, (c) temperatura de início de gaseificação e (d) conversão.

Estudos anteriores [17,18] mostraram reduções na temperatura de início de gaseificação (T_s) em CAR com adição de minério de ferro. Por exemplo, a T_s diminuiu de 1080°C para 999°C e 957°C com a adição de 27% e 43% de ferro, respectivamente. Outros estudos [19-22] também observaram reduções significativas na T_s com a adição de minério de ferro, variando de 55°C a 150°C , dependendo das condições e da proporção de minério de ferro utilizado. Além disso,

outros estudos [17, 18] demonstraram através de simuladores de alto-forno que a redução da T_s no CAR repercutiu em um decréscimo da temperatura da zona de reserva térmica do reator. Agra (2023)[10] mostrou relações entre o aumento de conversão e a redução da temperatura de início de gaseificação para distintos teores de minério de ferro presente em misturas precursoras de CAR. Nesses resultados foi possível verificar a forte influência da concentração de ferro na efetividade de catálise. Além disso, esse mesmo estudo mostrou que a catálise da reação de gaseificação é mais efetiva para MF adicionado em menores tamanhos de partículas. Esses últimos resultados também concordam com uma série de estudos disponíveis na literatura [23-25].

Os resultados obtidos para os CAR produzidos com resíduos revelam diferenças significativas em relação à magnitude da gaseificação. A LA demonstrou maior efetividade de catálise em comparação ao CAR com o mesmo teor de MF, enquanto a CA mostrou-se menos efetiva. A eficiência de catálise do ferro está diretamente relacionada à sua porcentagem no CAR, conforme discutido anteriormente. Observa-se na Tabela 1 que a CA possui um teor de ferro total maior do que o MF, o que favorece esse resíduo. No entanto, a granulometria também desempenha um papel importante na catálise.

Por exemplo, estudos recentes [10] demonstraram que uma adição de 10% de minério de ferro com tamanho médio de partículas (TME) de 0,011 mm é mais efetiva em catálise do que uma adição de 20% do mesmo MF com TME de 0,429 mm. Isso indica que a condição granulométrica da CA aplicada (TME = 0,215 mm, FEC mais grosseira testada) limita a catálise, apesar dos resultados de reatividade terem sido elevados. Por outro lado, a LA, mesmo apresentando um teor total de ferro inferior ao MF, revelou-se altamente efetiva. Isso pode ser atribuído a dois fatores: a fina dispersão no CAR, possibilitada pelos pequenos tamanhos de partículas (TME 0,010 mm), e a presença de compostos de cálcio (15,3% de CaO conforme a Tabela 1). Assim como o ferro, os compostos de cálcio também são capazes de catalisar a reação de Boudouard, sendo até mais efetivos, como evidenciado por diversos estudos [26-30].

Em um estudo realizado por Agra (2023)[10], diversas propriedades de FEC, incluindo MF e outros resíduos, foram analisadas para compreender sua efetividade como catalisadores. Foram considerados parâmetros químicos, como teor de ferro e óxido de cálcio, juntamente com um parâmetro físico relacionado à área superficial das FEC e propriedades relacionadas à reatividade da fonte de carbono. Esses parâmetros foram utilizados para desenvolver um modelo estatístico capaz de prever a conversão total e a temperatura de início da gaseificação dos resíduos de carbono produzidos em laboratório. Os resultados revelaram que a maioria dos parâmetros teve um efeito significativo nas variáveis previstas, e as equações desenvolvidas apresentaram alta correlação com as propriedades medidas. Essas equações têm o potencial de serem ferramentas úteis na avaliação do uso de materiais para fabricação de CAR, especialmente resíduos como catalisadores.

3.3 IMPACTO DO USO DE DIFERENTES FEC EM ÍNDICES TECNOLÓGICOS DO CAR PRODUZIDO EM LABORATÓRIO

A Figura 3a apresenta os índices de tamboramento I_{600} dos coques altamente reativos produzidos em escala de laboratório. Por sua vez, a Figura 3b ilustra os valores dos parâmetros microestruturais associados, tais como a porosidade (P), o

diâmetro equivalente (D) e a espessura de parede (W), obtidos por meio de análise microestrutural desses mesmos materiais.

O índice de tamboramento I_{600} do coque base (sem FEC) foi observado com um valor de 65,2%. No entanto, quando uma mistura precursora contendo 30% de MF foi utilizada, esse valor reduziu para 37,5%, indicando uma degradação significativa na resistência mecânica. Por outro lado, para os CAR produzidos com o mesmo teor em massa de resíduos, a degradação mecânica foi menor, registrando-se um valor de 50,2% para o caso da LA e 64,2% para a CA.

Conforme mencionado anteriormente e com base nos resultados dos ensaios termoplásticos discutidos na seção 3.1, a redução simultânea dos óxidos de ferro, especialmente Fe_2O_3 , durante a etapa plástica dos carvões, resulta em uma diminuição significativa da plasticidade. Quando a redução na fluidez se torna severa o suficiente, ocorre uma falta de coesão entre as partículas, levando a uma baixa resistência mecânica. Esses fenômenos são observados em coque metalúrgico convencional quando a coqueificação é realizada com carvões que não possuem propriedades coqueificantes ou estão saturados de inertes. No caso dos CAR, a saturação da termoplaticidade ocorre devido à utilização das fontes de elementos catalizadores (FEC). As fontes com menor impacto nas propriedades termoplásticas, ou seja, menor diminuição na fluidez e dilatação (seção 3.1), também apresentaram melhores resultados em termos de resistência mecânica.

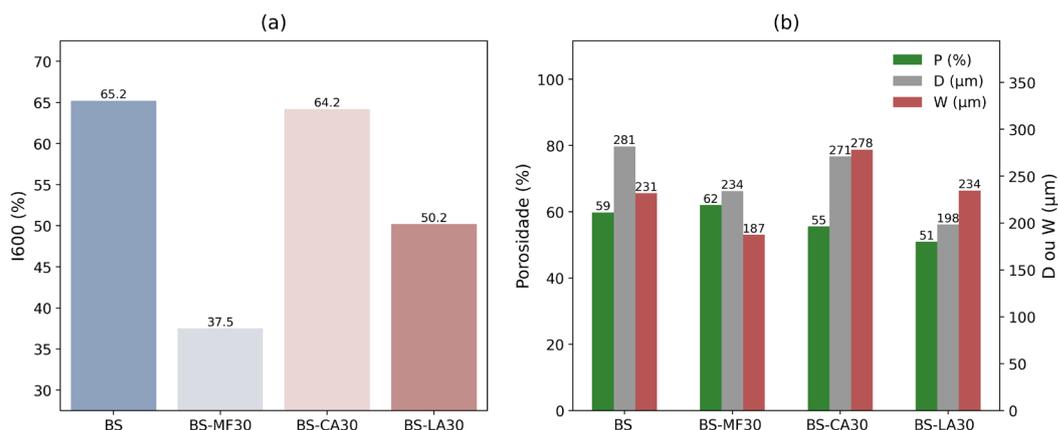


Figura 3 – (a) Índices de tamboramento (I_{600}) dos CAR produzidos em escala de laboratório e (b) dados microestruturais.

Os resultados de resistência mecânica também podem ser explicados do ponto de vista da microestrutura. Conforme ilustrado na Figura 3b, o CAR contendo MF (amostra BS-MF30) apresenta a maior porosidade (62%) e paredes menos espessas (187 μm) entre as amostras avaliadas. Essas características estão diretamente relacionadas a materiais de baixo desempenho mecânico. A falta de capacidade de aglutinação é a principal razão por trás dessas características. A microestrutura do CAR, conforme ilustrado na Figura 4, é composta por poros e uma matriz carbonosa que contém partículas de ferro dispersas. A capacidade dessa matriz carbonosa em aglutinar essas partículas está diretamente relacionada à sua fluidez. Por exemplo, a amostra CA, que possui menor impacto na termoplaticidade, como indicado pelos dados da seção 3.1, apresenta a maior espessura de parede. Isso ocorre porque esse material tem a capacidade de absorver a FEC e gerar uma matriz mais coesa.

Em geral, as relações entre os parâmetros microestruturais e a resistência mecânica do coque são complexas. Embora a porosidade e o tamanho dos poros possam ser

indicadores importantes da qualidade da microestrutura em alguns casos específicos, quando se trata de avaliar coques com características diversas, especialmente os ricos em inertes, nenhum parâmetro microestrutural isolado é capaz de descrever sua resistência mecânica [11, 29]. No entanto, a combinação dessas relações tem sido bem-sucedida em alguns estudos [30-32]. Até o momento, não há trabalhos que tenham explorado a fundo esse tema no caso do CAR. No entanto, é possível observar uma certa relação entre o desempenho mecânico, ilustrado pelos índices I_{600} na Figura 3a, e parâmetros microestruturais como a espessura da parede. Como pode ser observado pelo cruzamento dos dados das Figuras 3a e b, a resistência mecânica tende a ser maior para os materiais com paredes mais espessas. Essa análise foi realizada de maneira mais detalhada e com um maior número de amostras no estudo Agra (2023)[10], mas ainda há oportunidades significativas de avanço nesse conhecimento.

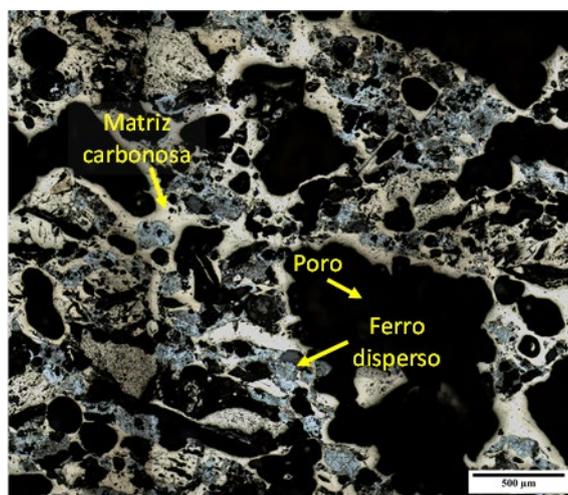


Figura 4 – Microestrutura típica de CAR, com partículas de ferro dispostas entre a matriz carbonosa.

Os índices de CRI (*coke reactivity index*) e CSR (*coke strength after reaction*) são apresentados na Tabela 2, abaixo.

Tabela 2 – Índices de CRI e CSR dos CAR produzidos em escala de laboratório.

	BS	BS-MF30	BS-CA30	BS-LA30
CRI (%)	30,8	47,1	43,0	51,4
CSR (%)	34,0	0,0	4,8	8,7

Primeiramente, chama-se a atenção para o valor de 30,8% obtido para o índice CRI do coque base (BS) neste estudo, superior aos valores tipicamente praticados para coques metalúrgicos utilizados em altos-fornos em usinas nacionais, que em média variam entre 20% e 26% [33]. Ao contrário do coque metalúrgico, cuja reatividade precisa ser controlada em limites relativamente baixos, o CAR tem como objetivo produzir um material tão reativo quanto possível. Para alcançar essa meta, a mistura de carvões foi cuidadosamente dosada utilizando um carvão de baixo rank e elevado teor de ferro nas cinzas. Essas características contribuem para a relativa alta reatividade do coque BS.

No caso do CAR com MF estudado, observou-se que o índice CRI aumenta significativamente pela adição de MF na mistura precursora do CAR. O índice CRI

passa de 30,8% para 47,1% pelo uso do MF. Resultados similares foram reportados por outros autores [18, 8].

No que se refere aos resíduos, os índices de reatividade do carvão (CRI) foram de 43,0% para o BS-CA30 e 51,4% para o BS-LA30. Como discutido anteriormente no item 3.2, para resíduos como a LA observa-se uma contribuição combinada de catálise de ferro e cálcio. Em termos comparativos, NOMURA (2014) examinou o efeito da adição de óxido de cálcio (CaO) em misturas precursoras de CAR e mostrou que um aumento significativo no Índice CRI de 25% (caso base) para mais de 60% foi possível pela adição de apenas 5% de CaO. O mesmo autor alcançou valores de reatividade semelhantes adicionando 20% de um carvão rico em cálcio [27].

Com relação aos índices de CSR, é possível realizar uma análise semelhante àquela previamente feita para o CRI. De fato, o valor de CSR do coque é influenciado tanto pela resistência mecânica a frio quanto pela reatividade [35]. No caso específico do coque BS, a alta reatividade é um fator significativo que contribui para o baixo valor observado para o CSR. Em geral, quanto maior a reatividade do coque, menor é sua resistência após a reação, devido ao consumo da matriz carbonosa durante a gaseificação. Isso é ainda mais crítico no caso do CAR, uma vez que o consumo de carbono durante a reação é acelerado e a estrutura do material não é mantida, especialmente devido à fração significativa de ferro presente.

No entanto, é importante ressaltar que a aplicação potencial do CAR no alto-forno como se dá como um substituto ao nut coke, o qual possui uma função estrutural menos significativa em comparação com o coque convencional. Enquanto o coque convencional precisa apresentar resistência para permitir a passagem de gases através das janelas de coque nas zonas inferiores do alto-forno, o nut coke desempenha principalmente funções químicas durante a operação. Além disso, a alta reatividade do CAR pode atuar como um material de sacrifício, uma vez que gaseificará preferencialmente em relação ao coque da camada, permitindo maior integridade pelas menores taxas de reação. No entanto, é importante destacar que novas pesquisas que envolvam simulações físicas e computacionais são necessárias para ampliar o conhecimento sobre o impacto desses índices no processo industrial.

3.4 OTIMIZAÇÃO DO CONSUMO DE COMBUSTÍVEL E EMISSÕES NO ALTO-FORNO PELA APLICAÇÃO DO CAR

O emprego do CAR no alto-forno resulta na redução da temperatura na zona de reserva térmica do alto-forno como um resultado da sua menor temperatura de início de gaseificação. Os potenciais benefícios de redução do consumo de combustíveis e emissões ao utilizar o CAR no alto-forno foram avaliadas por uma série de estudos através de diferentes estratégias, desde os conceitos teóricos do diagrama de operação (diagrama de Rist), modelos computacionais, ensaios de simulação física e, obviamente, a partir de dados gerados por testes industriais.

As análises feitas pelo diagrama de operação, por exemplo, indicam que a redução de 100°C na temperatura da zona de reserva térmica pode levar a uma diminuição do consumo de combustível no alto-forno de 16,4 a 20 kg/t_{HM} [10,36, 37]. Levando em consideração um fator de emissão do coque de 3,2 kgCO₂/t_{HM}, é possível estimar uma redução de emissões de CO₂ entre 52,5 e 64,0 kgCO₂/t_{HM} para as condições mencionadas anteriormente.

Outro estudo realizado por YAMAMOTO et al. (2011) utilizou simulações computacionais para avaliar o uso de 100 kg/t_{HM} de CAR, resultando em uma redução de 150°C na temperatura da zona de reserva térmica e uma diminuição de 6% no consumo de combustíveis. De maneira semelhante, avaliações realizadas em um simulador físico de alto-forno (BIS) indicaram a possibilidade de redução de 186°C na temperatura da zona de reserva térmica ao utilizar CAR com 43% de ferro [18]. Em um mesmo reator, Naito et al. (2001) e posteriormente Higuchi et al. (2021) mostraram a redução de 100 a 150°C na temperatura da zona de reserva térmica e uma diminuição de 25 a 35 kg/t_{HM} no consumo de combustíveis ao utilizar CAR.

Esses resultados obtidos por meio de modelagens termodinâmicas, simulações computacionais e testes em reatores físicos têm sido comprovados industrialmente. Testes realizados na JFE Steel Corporation, em Chiba, utilizando 10% de ferro-coque e CAR no alto-forno nº 6, demonstraram um potencial de redução de emissões de gases de efeito estufa em 350.000 t_{CO2}/ano ao substituir 30% do coque convencional pelo CAR [38]. Da mesma forma, WU et al. (2014) relataram uma redução média no consumo de combustíveis, de 516,7 para 509,6 kg/t_{HM}, ao utilizar CAR industrialmente.

4 CONCLUSÕES

Este trabalho levantou vários pontos relevantes sobre o emprego de resíduos como fontes de elementos catalisadores para a produção de CAR. Uma série de vantagens pode ser observada, como o menor impacto dos resíduos avaliados sobre a termoplasticidade das misturas, repercutindo em CAR de maior resistência mecânica a frio. Além disso, resíduos como a lama de aciaria apresenta potencial de incremento de reatividade superior ao minério de ferro, devido a sua fina granulometria e presença de outros componentes catalíticos.

Do ponto de vista técnico, a utilização de resíduos para a produção de CAR é viável, especialmente no caso de materiais como a carepa, que não contém elementos prejudiciais para as operações do alto-forno. Essa abordagem permite a combinação de soluções de descarbonização, por meio da redução do consumo de combustíveis do alto-forno, com os princípios da economia circular, que são necessidades fundamentais do setor.

Agradecimentos

Os autores desse trabalho agradecem a Ternium-BR pelo fornecimento de parte das matérias-primas e pelo financiamento de parte dos experimentos, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e Fundação de Amparo à pesquisa do Estado do RS (FAPERGS) pelo incentivo financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] WORLDSTEEL ASSOCIATION. Climate change and the production of iron and steel. , 2021. Disponível em: <<https://worldsteel.org/publications/policy-papers/climate-change-policy-paper/>>. Acesso em: 2 out. 2022
- [2] SEEG. Base de Dados de Estimativa de Emissões de Gases de Efeito Estufa no Brasil 1970-2020. , 2020. Disponível em: <<http://seeg.eco.br/download>>. Acesso em: 2 out. 2022
- [3] ORTH, A.; ANASTASIJEVIC, N.; EICHBERGER, H. Low CO2 emission technologies for iron and steelmaking as well as titania slag production. Minerals Engineering, v. 20, n. 9, p. 854–861, ago. 2007.

- [4] IEA (2020), Iron and Steel Technology Roadmap, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/iron-and-steel-technology-roadmap>, License: CC BY 4.0
- [5] NAITO M. et al. Improvement of Blast Furnace Reaction Efficiency by Use of High Reactivity Coke. *Tetsu-to-Hagane*, v. 87, n. 5, p. 357–364, 2001.
- [6] NAITO M.; NOMURA S.; KATO K. Development of Production and Utilization Technology of Coke with High Strength and High Reactivity. *Tetsu-to-Hagane*, v. 96, n. 5, p. 201–208, 2010.
- [7] SHIMOYAMA I. Research Prospect on Coke Reactivity aiming at Low RAR Blast Furnace Operation. *Tetsu-to-Hagane*, v. 96, n. 5, p. 209–217, 2010.
- [8] NOMURA, S. et al. Some Fundamental Aspects of Highly Reactive Iron Coke Production. *ISIJ International*, v. 47, n. 6, p. 823–830, 2007
- [9] TAKEDA, K. et al. Pilot plant scale development of an innovative ironmaking process for usage of low graded raw materials and co2 mitigation. p. 12, 2012.
- [10] AGRA, A. A. Estudo da produção e desempenho de coques altamente reativos contendo resíduos siderúrgicos com foco no aumento de eficiência e mitigação de emissão do alto-forno. Tese de doutorado, UFRGS – PPG3M, 2023.
- [11] AGRA, A. A. Microestrutura porosa do coque: dependência das propriedades dos carvões de origem e relação com a sua resistência mecânica. Dissertação de mestrado, UFRGS – PPG3M, 2019.
- [12] AGRA, A. A. et al. Automated procedure for coke microstructural characterization in imagej software aiming industrial application. *Fuel*, v. 304, p. 121374, nov. 2021.
- [13] LOISON, R.; FOCH, P.; BOYER, A. *Coke: quality and production*. 2nd ed ed. London ; Boston: Butterworths, 1989.
- [14] KHAN, M. R.; WALKER, P. L.; JENKINS, R. G. Swelling and plastic properties of coal devolatilized at elevated pressures of H₂ and He. *Fuel*, v. 67, n. 5, p. 693–699, maio 1988.
- [15] UCHIDA, A. et al. Evaluation of Properties of Hyper-coal with Iron Oxide Addition in Thermoplastic Range. *ISIJ International*, v. 53, n. 7, p. 1165–1171, 2013b.
- [16] SUZUKI, T.; INOUE, K.; WATANABE, Y. Temperature-programmed desorption and carbon dioxide-pulsed gasification of sodium- or iron-loaded Yallourn coal char. *Energy & Fuels*, v. 2, n. 5, p. 673–679, 1 set. 1988.
- [17] NOMURA, S. et al. Reaction behavior of Formed Iron Coke and Its Effect on Decreasing Thermal Reserve Zone Temperature in Blast Furnace. *ISIJ International*, v. 50, n. 10, p. 1388–1395, 2010.
- [18] HIGUCHI K. et al. Enhancement of Low-temperature Gasification and Reduction by Using Iron Coke in Laboratory Scale Tests. *Tetsu-to-Hagane*, v. 98, n. 10, p. 517–525, 2012.
- [19] YAMAMOTO T. et al. Effect of Raw Materials on Reaction Behavior of Carbon Iron Composite. *Tetsu-to-Hagane*, v. 96, n. 12, p. 683–690, 2010a.
- [20] WANG, H. et al. Influence of Iron Ore Addition on Metallurgical Reaction Behavior of Iron Coke Hot Briquette. *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 50, n. 1, p. 324–336, fev. 2019a.
- [21] XU, R. et al. Influence of initial iron ore particle size on CO₂ gasification behavior and strength of ferro-coke. *Journal of Iron and Steel Research International*, 31 jul. 2020a.
- [22] ZHU, K. et al. Gasification of iron coke and cogasification behavior of iron coke and coke under simulated hydrogen-rich blast furnace condition. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, v. 29, n. 10, p. 1839–1850, out. 2022.
- [23] KAWANARI, M. et al. Enhancement of Reduction Rate of Iron Ore by Utilizing Iron Ore/Carbon Composite Consisting of Fine Iron Ore Particles and Highly Thermoplastic Carbon Material. *ISIJ International*, v. 51, n. 8, p. 1227–1233, 2011.
- [24] MURAKAMI, T.; KASAI, E. Utilization of Ores with High Combined Water Content for Ore–carbon Composite and Iron Coke. *ISIJ International*, v. 51, n. 8, p. 1220–1226, 2011.
- [25] XU, R. et al. Investigation on the Microstructure, Thermal Strength and Gasification Mechanism of Modified Ferro-Coke with Coal Tar Pitch. *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 51, n. 4, p. 1526–1539, ago. 2020b.
- [26] LU, G. et al. Insights into the role of calcium during coal gasification in the presence of silicon and aluminum. *Fuel*, v. 302, p. 121134, out. 2021.

- [27] NOMURA, S. et al. Improvement in Blast Furnace Reaction Efficiency through the Use of Highly Reactive Calcium Rich Coke. *ISIJ International*, v. 45, n. 3, p. 9, 2005.
- [28] JAYASEKARA, A. S. et al. The study of the Ca dispersion in coke and effect of Ca and Fe on the coke reactivity using the sole heated oven cokes. *Fuel*, v. 264, p. 116818, mar. 2020.
- [29] PATRICK, J. W.; WALKER, A. Macroporosity in cokes: Its significance, measurement, and control. *Carbon*, v. 27, n. 1, p. 117–123, 1989.
- [30] ANDRIOPOULOS, N. et al. Micro-properties of Australian Coking Coals. *ISIJ International*, v. 43, n. 10, p. 1528–1537, 2003.
- [31] MENG, F. et al. Characterization of microstructure and strength of coke particles and their dependence on coal properties. *Powder Technology*, v. 320, p. 249–256, out. 2017.
- [32] PATRICK, J. W.; SIMS, M. J.; STACEY, A. E. The relation between the strength and structure of metallurgical coke. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 13, n. 6, p. 937–951, 14 jun. 1980.
- [33] D'ABREU, J. C. Estudo setorial da siderurgia: indicadores da siderurgia brasileira, contextualização internacional. 1° edição ed. Rio de Janeiro: Lucky Editora, 2009.
- [34] NOMURA, S. Reaction Behavior of Ca-Loaded Highly Reactive Coke. *Tetsu-to-Hagane*, v. 100, n. 2, p. 262–269, 2014.
- [35] KOVAL, L.; SAKUROVS, R.; HOCKINGS, K. I 600 from the CSR test as a measure of pilot oven coke strength. *Ironmaking & Steelmaking*, v. 47, n. 2, p. 118–123, 7 fev. 2020.
- [36] UJISAWA, Y. et al. Subjects for Achievement of Blast Furnace Operation with Low Reducing Agent Rate. *ISIJ International*, v. 45, n. 10, p. 1379–1385, 2005.
- [37] KASAI, A.; MATSUI, Y. Lowering of Thermal Reserve Zone Temperature in Blast Furnace by Adjoining Carbonaceous Material and Iron Ore. *ISIJ International*, v. 44, n. 12, p. 6, 2004.
- [38] CISDIGROUP. Japan: CISDI; 2013 [cited 2013 Dez 17]. Available at: <http://www.cisdigroup.com/news3-1418.html>
- [39] WU, S. et al. Calculation Model of Using Appropriate High Reactivity Coke in Blast Furnace. *steel research international*, v. 85, n. 5, p. 918–926, maio 2014.]