



Universidade Federal  
do Rio de Janeiro  

---

Escola Politécnica

# ESTUDO DA CINÉTICA DE AUTORREDUÇÃO DOS ÓXIDOS DE FERRO: MODELAMENTO ANALÍTICO E AVALIAÇÕES ASSOCIADAS.

Felipe Vinícius Celestino dos Santos

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro.

Orientadora: Giselle de Mattos Araújo

Rio de Janeiro

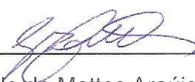
Março de 2013

ESTUDO DA CINÉTICA DE AUTORREDUÇÃO DOS ÓXIDOS DE FERRO:  
MODELAMENTO ANALÍTICO E AVALIAÇÕES ASSOCIADAS.

Felipe Vinícius Celestino dos Santos

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE  
ENGENHARIA METALÚRGICA DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE  
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS  
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO METALURGISTA.

Examinado por:



\_\_\_\_\_  
Profa. Giselle de Mattos Araújo, M.Sc.- Orientadora  
PEMM/ Escola Politécnica / UFRJ



\_\_\_\_\_  
Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra, Ph.D  
PEMM / Escola Politécnica / UFRJ



\_\_\_\_\_  
Prof. José Adilson de Castro, Ph.D  
EEIMVR / UFF

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO de 2013

Dos Santos, Felipe Vinícius Celestino

Estudo da Cinética de Autorredução dos Óxidos de Ferro: Modelamento Analítico e Avaliações Associadas. / Felipe Vinícius Celestino dos Santos. – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2013.

XII, 63, p.: i1. ; 29,7 cm.

Orientadora: Giselle de Mattos Araújo

Projeto de Graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Engenharia Metalúrgica, 2013.

Referências Bibliográficas: p 61-63.

1. Autorredução. 2. Modelamento Analítico. 3. Cinética de Redução. I. Araújo, Giselle de Mattos. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia Metalúrgica. III. Estudo da Cinética de Autorredução dos Óxidos de Ferro: Modelamento Analítico e Avaliações Associadas.

À meus pais  
Célia Maria Celestino dos Santos e Sebastião Gonçalves  
dos Santos.

## Agradecimentos

Primeiramente a Deus por ter guiado meus passos nessa trajetória.

Aos meus pais, Célia Celestino e Sebastião Gonçalves e a meu irmão Jefferson Celestino, por acreditarem em mim e me apoiarem por todos esses anos de graduação.

A minha família e aos amigos de longa data que me incentivaram e entenderam os momentos de ausência.

A orientadora Giselle de Mattos Araújo que deu todo o apoio necessário para o desenvolvimento desse trabalho.

Aos professores do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio de Janeiro por todo o conhecimento transmitido em metalurgia.

Aos amigos da METALMAT que dividiram comigo os bons e maus momentos e que com certeza proporcionaram as melhores lembranças dos meus anos como universitário.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/ UFRJ como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Metalurgista.

Estudo da Cinética de Autorredução dos Óxidos de Ferro: Modelamento Analítico e Avaliações Associadas.

Felipe Vinícius Celestino dos Santos

Março / 2013

Orientadora: Giselle de Mattos Araújo

Curso: Engenharia Metalúrgica

Tornar a produção de aço um processo mais econômico associado à adequação a legislação ambiental vigente tem tornado – se uma grande questão para empresas do ramo siderúrgico. Com isso, vários estudos foram desenvolvidos pela comunidade científica a fim de implementar novas tecnologias, entre essas pode – se citar a dos aglomerados autorredutores.

O presente trabalho visou estudar a cinética de redução desses aglomerados alterando algumas características com intuito de melhorar o desempenho em redução.

O estudo foi realizado através de modelamento analítico pertinente, onde foi possível obter diversas curvas para análise do efeito no grau de redução em que foram alterados parâmetros como composição, diâmetro de partícula e fonte carbonácea.

O estudo analítico com pelotas mistas mostrou que a escolha correta da composição pode melhorar o desempenho em redução.

Para o modelo proposto, conclui – se que o diâmetro da partícula, a composição e o uso de fontes carbonáceas com material volátil exerce efeito significativo no grau de redução.

*Palavras – chaves: Aglomerados autorredutores, modelo analítico, cinética.*

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI/ UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for degree of Engineer.

Kinetics Study of Self – Reducing of Iron Oxides: Analytical Model and Evaluations  
Associated.

Felipe Vinícius Celestino dos Santos

March / 2013

Advisor: Giselle de Mattos Araújo

Course: Metallurgical Engineering

Making steel production a more economic process associate the adequacy of the environmental regulations has become a big issue for companies in the steel industry. Therewith, several studies has developed by the scientific community to implement new technologies, among these can quote the self – reducing.

The present work aimed to study the kinetics of reduction in these agglomerates changing some characteristics in order to improve the performance in reduction.

The study was accomplished through analytical modeling relevant, where it was possible to obtain several curves to analyze the effect of reducing degree in that were changed parameters like composition, particle diameter and carbonaceous source.

The analytic study with mixed pellets showed that the correct choice of composition can improve the performance in reduction.

For the proposed model, it was concluded that the particle diameter, composition and the use of carbonaceous sources with volatile material exert a significant effect on the reducing degree.

*Key-words: self – reducing agglomerates, Analytical Model, Kinetic*

## Sumário

	Página
1 Introdução .....	1
2 Revisão Bibliográfica .....	3
2.1 Fundamentação Teórica – Conceituação .....	3
2.2 Sistema Ferro – Oxigênio .....	4
2.3 Redução carbotérmica: Autorredução no estado sólido .....	4
2.4 Reação de Boudouard .....	7
2.5 Autorredução de pelotas de minério de ferro .....	9
2.6 Parâmetros aplicados .....	14
2.7 Estado da arte .....	16
3 Desenvolvimento.....	31
3.1 Desenvolvimento analítico e condições de análise .....	31
3.1.1 Controle pela difusão na camada reagida .....	31
3.1.2 Controle pela reação química na interface .....	35
3.1.3 Modelamento analítico para cinética de autorredução .....	37
3.1.4 Aglomerado autorredutor misto ou diferencial .....	38
3.2 Materiais e métodos .....	39
3.3 Avaliação do modelo em condições de autorredução .....	44
4 Resultados e análise .....	46
4.1 Cinética de autorredução .....	46
4.1.1 Avaliação com a literatura: pelotas homogêneas .....	46
4.1.2 Avaliação com dados experimentais: pelotas homogêneas .....	49
4.1.3 Pelotas mistas .....	52
4.1.4 Avaliação da sensibilidade .....	53
5 Conclusões .....	58

6	Desenvolvimentos futuros .....	60
7	Referências Bibliográficas .....	61

## LISTA DE FIGURAS

		Página
Figura 1	Teor de CO em misturas CO-CO <sub>2</sub> em equilíbrio com o sistema Fe-C-O, em função da temperatura. (Adaptado de [7 , 9]).	6
Figura 2	Etapas de autorredução. (Adaptado de [1]).	9
Figura 3	Aglomerado autorredutor. (Adaptado de [10]).	10
Figura 4	Representação das regiões reagida e não reagida em uma partícula de hematita, em (a) para o modelo com uma interface, e em (b) o modelo de três interfaces.	12
Figura 5	Estágio de ocorrência dos fenômenos descritos pelo modelo de núcleo não reagido.	13
Figura 6	Forno TECNORED para fusão redutora. (Adaptado de [1]).	14
Figura 7	Influência da razão CO/CO <sub>2</sub> na atmosfera da taxa de reação de gaseificação do coque. (Adaptado de [11]).	17
Figura 8	Efeito dos calores de reação na temperatura local. (Adaptado de [13]).	20
Figura 9	Efeito dos calores de redução no grau de redução. (Adaptado de [13]).	21
Figura 10	Efeito da transferência de calor por convecção no grau de redução. (Adaptado de [13]).	22
Figura 11	Efeito do valor da condutividade térmica efetiva no grau de redução. (Adaptado de [13]).	23
Figura 12	Efeito sobre a evolução da redução. (a) para diferentes tamanhos de partículas, (b) para diferentes temperaturas e (c) para diferentes frações de hematita/C. (Adaptado de [19]).	28
Figura 13	Partícula de óxido de ferro reduzida com H <sub>2</sub> a 450 °C: (a) 15% de redução, (b) 32% de redução, (c) 52% e (d) ampliação da região reduzida. (Adaptado de [20]).	29
Figura 14	Representação básica da seção transversal da pelota mista ou diferencial, composta por regiões feitas com diferentes misturas autorredutoras.	39
Figura 15	Grau de redução para diferentes tamanhos de pelotas. Em (a) resultados do modelo analítico e (b) resultados da literatura. (Adaptado de [26]).	47
Figura 16	Grau de redução para diferentes proporções de minério e carvão. Em (a) resultados do modelo analítico e (b) resultados da literatura. (Adaptado de [26]).	48

Figura 17	Grau de redução x tempo para pelota X1 (carvão de alta fluidez)	49
Figura 18	Grau de redução x tempo para pelota X2 (carvão de baixa fluidez)	50
Figura 19	Grau de redução x tempo para pelota X3 (carvão blendado)	50
Figura 20	Grau de redução x tempo para pelota X4 (carvão de alta fluidez fino)	51
Figura 21	Tempos adimensionais para as diferentes misturas que compõem as pelotas mistas	52
Figura 22	Grau de redução para diferentes fontes carbonáceas, sendo em (a) sem fator de matéria volátil e em (b) com fator de matéria volátil.	56

## LISTA DE TABELAS

		Página
Tabela I	Distribuição granulométrica do pellet-feed	40
Tabela II	Composição química do pellet-feed	40
Tabela III	Composição química dos carvões minerais	41
Tabela IV	Composição química do carvão vegetal	41
Tabela V	Características das misturas usadas para preparar as pelotas homogêneas	42
Tabela VI	Características das pelotas mistas	43
Tabela VII	Constantes de equilíbrio das reações de redução. (extraído de [27])	44
Tabela VIII	Condições experimentais e características das pelotas avaliadas por SUN e LU. (adaptadas de [26]).	45
Tabela IX	Composição química dos combustíveis (Adaptado de [25]).	54
Tabela X	Influência do fator de contribuição no combustível.	55

# 1. Introdução

No atual cenário mundial, o minério de ferro é a principal fonte de matéria prima para a produção de aço e por isso vem se tornando essencial para as empresas desse setor tornar esses processos mais econômicos a fim de se manter no competitivo mercado.

Com isso, novas tecnologias, que buscam uma melhor adequação à legislação ambiental vigente conjugada a uma maior eficiência do processo têm surgido.

Entre essas tecnologias estão os processos com aglomerados autorredutores, que são compostos constituídos por uma mistura de óxido e um agente redutor, aglutinados devido a ação de uma agente aglutinante.

Para esse sistema de aglomerados autorredutores, as reações que ocorrem são do tipo sólido-sólido sequenciada por reações do tipo gás-sólido e tem a vantagem de utilizar finos de minério de ferro e resíduos siderúrgicos como insumos do processo, afetando taxas e mecanismos, como por exemplo a cinética de redução.

Parâmetros como temperatura, tipos de fontes ferríferas e carbonácea, características das matérias-primas entre outros é que irão ditar a forma como o processo de redução evolui. Por isso, torna-se necessário entender e tentar otimizar a cinética de redução, levando-se em consideração parâmetros físicos e termodinâmicos das espécies envolvidas.

O modelo analítico adotado no presente trabalho, tem como finalidade avaliar a cinética de redução desses aglomerados autorredutores, levando-se em consideração fatores como temperatura, tortuosidade, diâmetro da partícula que compõem esse aglomerado, densidade, composição química e efeito da matéria volátil.

É importante ressaltar os efeitos que o diâmetro da partícula, o tipo e quantidade de fonte carbonácea utilizada, uma vez que podem gerar uma maior quantidade de CO, devido reações de gaseificação do carbono e o efeito do material volátil. Todos esses parâmetros influenciam de forma significativa a cinética de redução desses aglomerados autorredutores.

Dessa forma, o presente trabalho foi estruturado de maneira a abordar conceitualmente o fenômeno de autorredução, seguido pela discussão de trabalhos já realizados nessa área. Foi proposto, também, um desenvolvimento analítico em que foi necessário fazer uma devida organização das equações envolvidas impondo as condições fundamentais ao modelo adotado. Por último realizou – se a comparação dos dados obtidos com a literatura, assim como aos dados obtidos experimentalmente e consecutivamente da avaliação à sensibilidade do modelo.

## **2. Revisão Bibliográfica**

### **2.1. Fundamentação Teórica – Conceituação.**

O ferro primário é a principal matéria prima para fabricação do aço, com isso torna-se necessário uma produção economicamente equacionada visando à competitividade no mercado siderúrgico.

Novas tecnologias têm surgido com o intuito de aumentar a produtividade da usina siderúrgica, aliado a uma maior eficiência e a maior adequação a legislação ambiental. Entre estas tecnologias a que vem ganhando maior destaque é a dos processos de aglomerados autorredutores, em que o carvão, que é um agente redutor, é adicionado e misturado de forma direta à esse aglomerado [1].

As principais formas para a produção de aglomerados autorredutores são a pelotização e a briquetagem.

A pelotização é um processo de aglomeração, em que é utilizado um tratamento térmico, por meio de discos ou tambores com dimensões variadas, convertendo assim uma fração ultra-fina de modo a gerar esferas de tamanhos entre 8 e 18mm, denominadas de pelota, e que de acordo com suas características, poderão ser usadas em alto-fornos ou em reatores de redução direta [2].

A briquetagem é um processo de aglomeração em que partículas finas, por meio de pressão adequada, podendo ou não ser utilizado algum tipo de aglomerante, obtendo-se um produto compacto, mas com forma, tamanho e características mecânicas desejadas [3].

No atual cenário, onde questões ambientais cada vez mais estão em foco, tecnologias emergentes em processos de autorredução tornam-se vantajosas por utilizarem finos de minério de ferro e resíduos siderúrgicos como insumo do processo. Aliado a isso, tem-se as altas velocidades de reação, fazendo com que esses processos demandem reatores mais compactos de modo a permitir uma melhor coleta de resíduos contaminantes.

## 2.2. Sistema Ferro – Oxigênio

O ferro forma com o oxigênio três óxidos:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{FeO}$ , denominados de hematita, magnetita e wüstita, respectivamente.

A hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) é o maior estado de oxidação do ferro e possui 69,94% de ferro e 30,06% de oxigênio, quando pura. Possui dureza de 6,5 na escala de Möhs, estrutura cristalina hexagonal compacta (HC), de cor vermelho ocre quando transformada em pó e densidade aproximada de  $5,3 \text{ g/cm}^3$ .

A magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) corresponde a 72,36% de ferro e 27,64% de oxigênio, quando pura. É fortemente magnética, com a coloração preta, dureza de 5,5 – 6 na escala de Möhs, densidade aproximada de  $5,1 \text{ g/cm}^3$  e estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC).

A wüstita também apresenta uma estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), sendo instável a temperaturas abaixo de  $560 \text{ }^\circ\text{C}$ . Seus teores de oxigênio vão de 51,26% até 54,57%. Na autorredução, a mesma é obtida pela redução da magnetita ou oxidação do ferro metálico. O  $\text{FeO}$  em temperatura ambiente, em um estado metaestável, pode ser atribuída a um resfriamento brusco.

## 2.3. Redução Carbotérmica: Autorredução no Estado Sólido

O processo de redução dos óxidos de ferro pelo carbono é relatado proceder via intermediários gasosos [4] em quase que sua totalidade.

Por esse modelo, os óxidos de ferro seriam reduzidos pelo gás redutor  $\text{CO}$ . Apenas uma fração pouco significativa do processo de redução ocorreria segundo uma reação do tipo sólido–sólido, ou seja, o óxido de ferro e o material carbonáceo [5].

Uma vez que o processo ocorre via intermediários gasosos, a redução de ferro pelo CO, através da reação de gaseificação do carbono, ou seja, através da reação de Boudouard, ocorre em três etapas, para temperaturas acima de 570 °C.



Estas três reações, com os seus calores de reação a 25 °C, são apresentados a seguir [1]:



Como a wüstita é metaestável abaixo de 570 °C, a redução a baixas temperaturas ocorrem em apenas dois estágios, conforme a reação.



De acordo com as entalpias, as reações 1,3 e 4 são exotérmicas, enquanto que a reação 2 é endotérmica.

A figura 01 mostra a combinação dos diagramas de Choudron e Boudouard, com as linhas de equilíbrio do sistema Fe-C-O e ilustra as regiões de estabilidade dos óxidos de ferro de acordo com a temperatura e a pressão parcial de mistura gasosa (CO + CO<sub>2</sub>) [6].

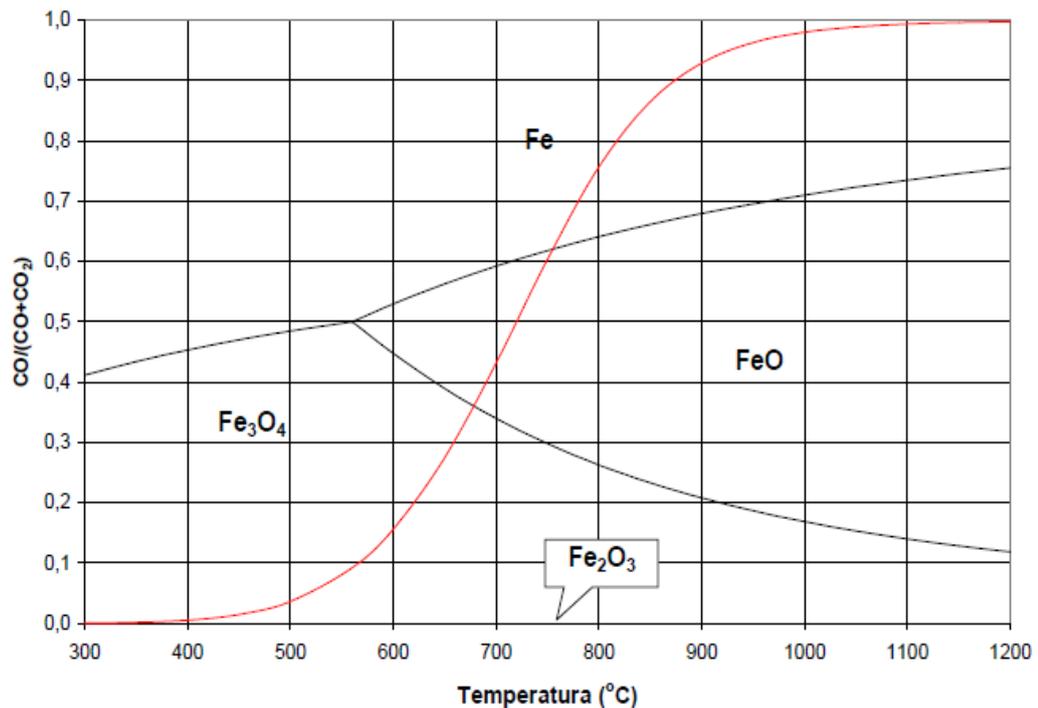


Figura 01. Teor de CO em misturas CO-CO<sub>2</sub> em equilíbrio com o sistema Fe-C-O, em função da temperatura. (Adaptado de [7, 9]).

O diagrama de Chaudron fornece as fronteiras de ocorrência dos óxidos de ferro e do ferro metálico, em função da temperatura e do potencial redutor da atmosfera gasosa [1]. Com isso, a partir de uma dada temperatura, a relação CO/CO<sub>2</sub> que é necessária para a redução pode ser definida e consecutivamente determinar os estados possíveis de oxidação.

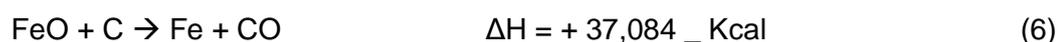
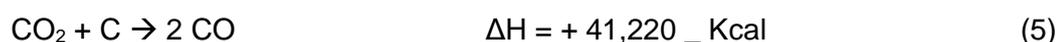
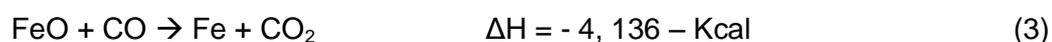
A curva da reação de Boudouard ( $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2 \text{CO}$ ), em vermelho, que define o equilíbrio entre o carbono e as fases gasosas CO e CO<sub>2</sub> também é projetada no diagrama de Chaudron.

A esquerda da curva de Boudouard, ou seja, para baixas temperaturas, a reação é reversa no sentido de haver decomposição do CO em carbono e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), sendo este último estável.

Por outro lado, quando se tem maiores temperaturas, ou seja, a direita da curva de Boudouard, haverá reação do dióxido de carbono com o carbono e produzirá o monóxido de carbono (CO) que será estável nessa faixa de temperatura.

Pelo diagrama, observa-se que para temperaturas, aproximadamente, acima de 1000 °C a reação de Boudouard é completa, ou seja, a fase consiste de 100% de CO.

Entretanto a redução dos óxidos ocorre, devido as reações 3 e 5 que ocorrem separadamente e podem ser combinadas, indicando assim a reação global [1]:



A reação 6 é chamada de redução direta pelo carbono e a reação 3 de redução indireta pelo carbono.

## 2.4. Reação de Boudouard

No estudo cinético da reação de Boudouard verifica-se que a gaseificação do carbono ocorre segundo as seguintes etapas químicas e físicas: difusão externa e intra-particular dos gases reagentes e produtos e reação química com adsorção e desorção nos sítios livres da superfície do carbono [5].

Diferentes faixas de temperaturas ditam o tipo de controle da reação. Para baixas temperaturas, a reação de Boudouard é controlada pela velocidade da reação química. A temperaturas médias e mais altas, as etapas controladoras são difusionais, ou seja, há difusão através dos poros das partículas de carbono e a transferência de CO<sub>2</sub> para a superfície externa das partículas. As temperaturas limites entre estes regimes irão depender das variáveis do processo.

A cinética de reação de Boudouard é influenciada por fatores como temperatura, composição da atmosfera gasosa, tipo de carvão, a estrutura de poros do carvão, composição dos aglomerados, propriedades das matérias primas (reatividade, condutividade térmica), as condições de pré-aquecimento e as condições experimentais.

Vários modelos cinéticos para a redução gás-sólido de minérios de ferro foram desenvolvidos, sendo os principais o modelo topoquímico e o modelo do núcleo não reagido, segundo os quais a redução se dá a partir da superfície das partículas para o centro, sendo que, no modelo topoquímico, as partículas manteriam sua geometria original [8].

As etapas principais de redução dos óxidos de ferro por um redutor gasoso são as seguintes [9].

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

Estas etapas podem ser esquematizadas através da figura 02.

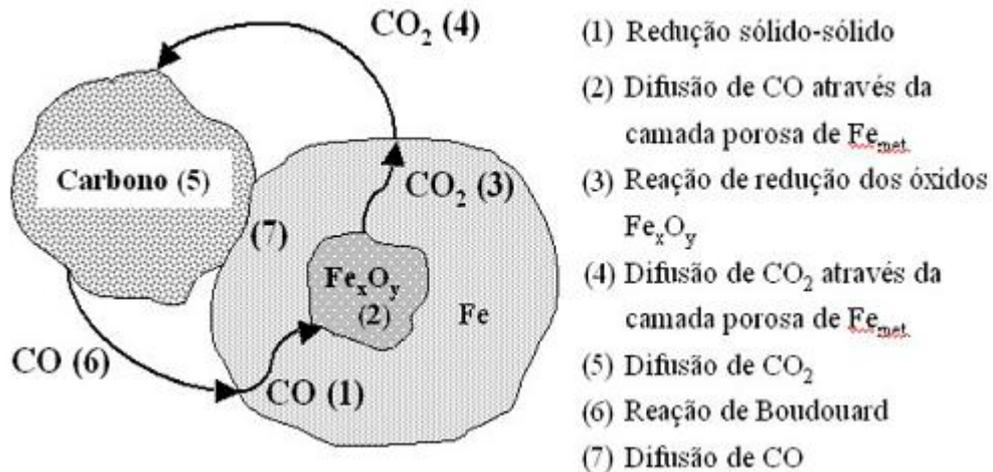


Figura 02. Etapas da Autorredução. (Adaptado de [1]).

As principais variáveis que são consideradas na redução de minérios de ferro por redutor gasoso são: temperatura, vazão e composição do gás redutor, porosidade do minério ou aglomerado, granulometria e morfologia do minério, área de contato entre metal e óxidos parcialmente reduzidos e difusão iônica e gasosa através dos produtos da redução [8].

## 2.5. Autorredução de pelotas de minérios de ferro

A autorredução consiste do uso de aglomerados autorredutores, sendo estes uma mistura de um óxido e um agente redutor, aglutinados pela ação de um ligante. Como trata-se de redução para obtenção de ferro, o óxido consiste em finos minérios de ferro ou materiais ferrosos e o agente redutor é um material carbonáceo. Estes aglomerados, normalmente, estão sob a forma de pelotas ou briquetes e diferem entre si pela forma geométrica e método de aglomeração.

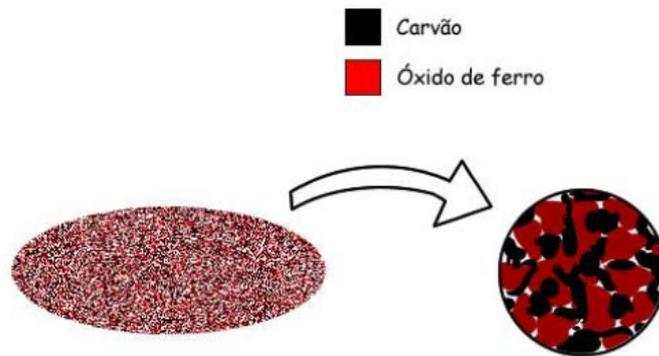


Figura 03. Aglomerado autorredutor. (Adaptado de [10]).

De uma forma bem simples, a autorredução irá funcionar como uma espécie de micro-reator de redução sólido-gás, sendo que o processo inicia-se com as interações entre os óxidos de ferro e o carbono sólido, onde consecutivamente ocorrerá a reação de Boudouard responsável pela geração de CO que alimentará o avanço da redução e a partir daí sendo responsável pelas interações sólido-gás.

As reações ocorridas nesse sistema de aglomerados autorredutores é considerado como sendo do tipo sólido-sólido, ou seja, entre o ferro e o carbono e uma sequência de reações gás – sólido.



Dessa forma, existem alguns fatores que merecem destaque, em relação aos aglomerados autorredutores, entre eles cita-se [10]:

1 – Os aglomerados autorredutores, uma vez constituídos de finos de minério e carvão, possibilitam o aproveitamento de resíduos de baixa granulometria.

2 – A cinética de redução é favorável, pois há uma grande área superficial nesses aglomerados;

3 – A atmosfera é composta basicamente por CO e CO<sub>2</sub>, o que indica uma pressão parcial de gás redutor no sistema maior.

4 – A etapa cinética de difusão desses gases do ambiente externo para o interior é minimizada.

Reações que têm sua ocorrência associada à criação de uma interface, ou seja, obedece a reação (8), possuem três etapas básicas:

1 – Transporte dos reagentes até a interface, por convecção e difusão.

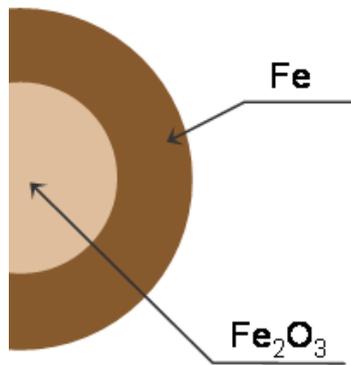
2 – Reação química propriamente dita.

3 – Transporte dos produtos para longe da interface, por difusão e convecção.

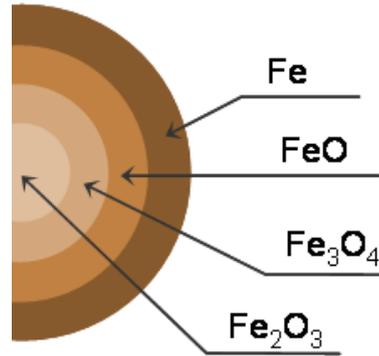
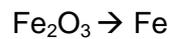
Assim sendo, fatores como a área da interface de reação e a taxa de transferência de massa não podem ser ignoradas.

O modelo de cinética da reação abordado no presente trabalho será o Modelo do Núcleo não Reagido. Dessa forma, a pelota tem a interface com uma geometria que acompanha a superfície externa da pelota, sendo no instante inicial a interface coincidente com a superfície externa da pelota, e no fim do processo quando toda a massa da pelota foi reduzida a Fe, a superfície se torna um ponto, coincidente com o centro geométrico da pelota.

O modelo do núcleo não reagido pode ser esquematizado na figura 4 a seguir.



(a) Redução com uma interface



(b) Redução com 3 interfaces



Figura 04. Representação das regiões reagidas e não – reagidas em uma partícula de hematita, em (a) para o modelo de uma interface e em (b) para o modelo de três interfaces.

Segundo esse modelo, as reações de redução envolvem partículas de hematita e podem ocorrer de duas formas distintas, sendo uma delas a redução da hematita a ferro metálico e a outra constituída por uma transição sequencial do óxido inicial para aqueles estados menos oxidado, até que se obtenha o ferro metálico.

As três etapas de reações que tem sua ocorrência ligada a criação de uma interface, desdobram-se então em cinco estágios:

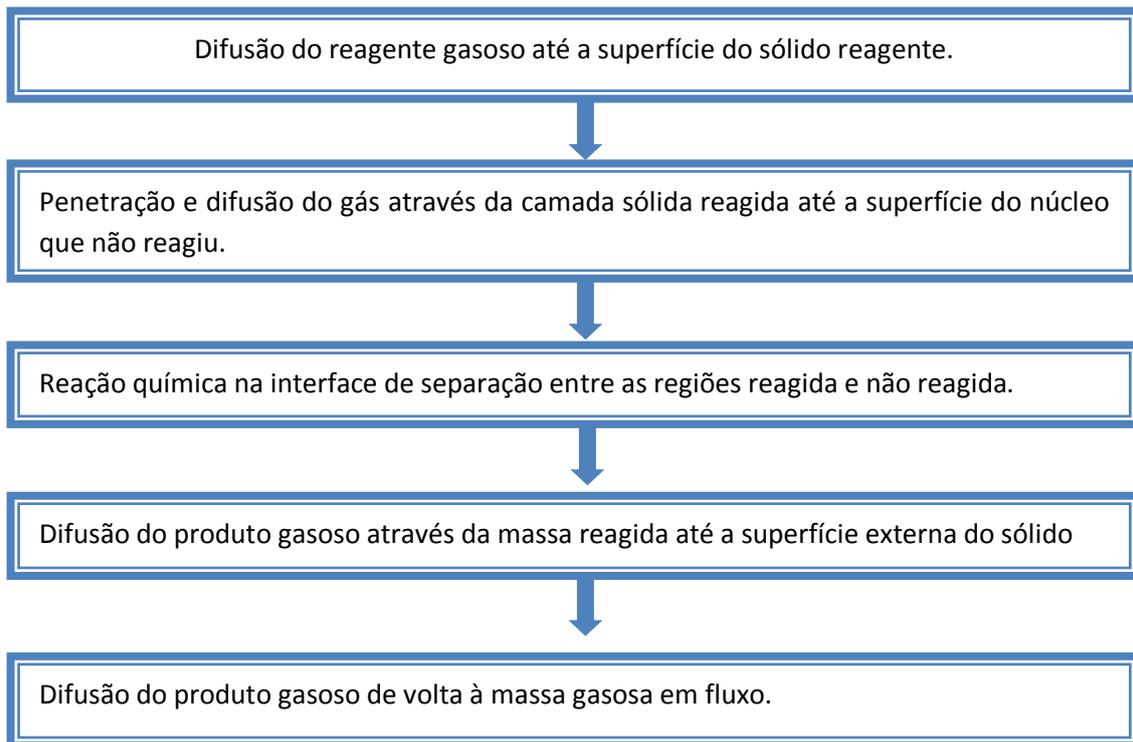


Figura 05 - Estágios de ocorrência dos fenômenos descritos pelo modelo de núcleo não reagido

Algumas técnicas que utilizam fornos de cuba estão disponíveis hoje para o processamento de aglomerados autorredutores, sendo o produto do mesmo, o gusa líquido. Outra técnica também disponível é o da esteira rotativa onde o produto final é semelhante ao DRI.

No Brasil, o processo em forno de cuba utilizado e quem vem ganhando maior destaque, por constituir uma inovação brasileira, é o TECNORED, onde existe uma separação entre as etapas de redução e fusão em setores distintos do processo, como pode ser analisado na figura 6.

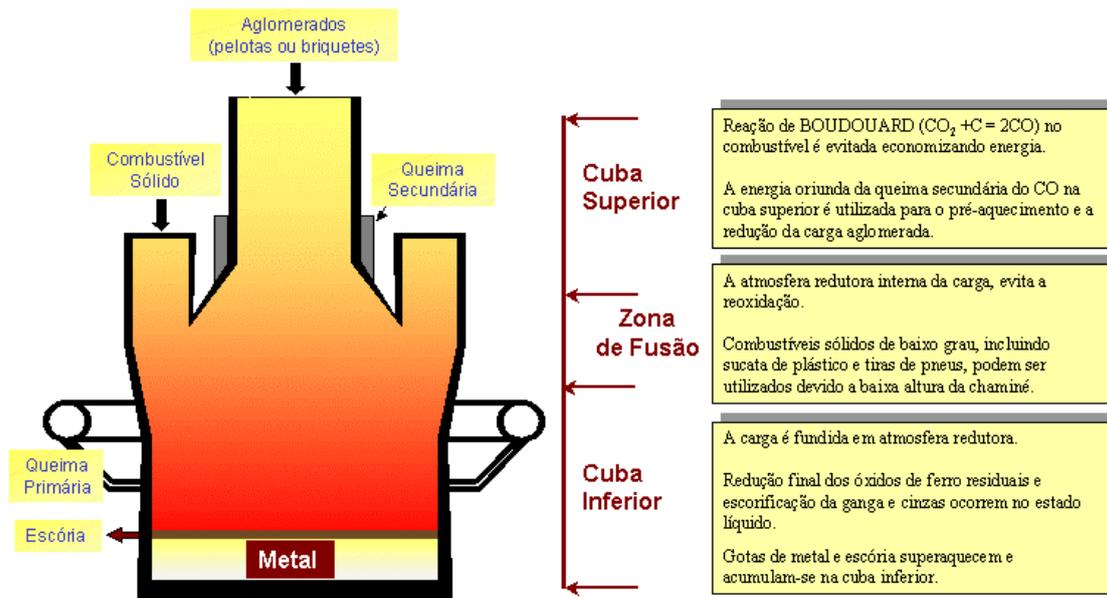


Figura 06. Forno TECNORED para fusão redutora. (adaptado de [1]).

Sendo assim, na autorredução, uma vez que os aglomerados já possuem em sua mistura o material carbonáceo e algum teor de umidade, as reações ocorridas passam a ter um caráter em escala micro, não dependendo a princípio das condições de transferência de massa externa, mas do fluxo térmico. Vale ressaltar também que existe uma dependência química entre as reações de redução e de Boudouard, sendo necessário que haja aporte térmico suficiente para suprir sua elevada endotermicidade e consecutivamente fazendo com que a reação de Boudouard gere CO para a primeira reação.

## 2.6. Parâmetros aplicados

A difusão gasosa através da camada reagida é resolvida utilizando-se a Lei de Fick e a equação para velocidade de difusão, obtendo – se dessa forma a equação a seguir.

$$-\frac{dN_{gás}}{dt} = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot D_{ef} \left( \frac{dC_{gás}}{dr} \right) \quad (9)$$

As equações de variáveis separáveis são resolvidas e os limites de integração em concordância com a teoria do núcleo não – reagido, sendo então a solução para uma partícula de raio R e com raio do núcleo  $r_n$ , que é definido como a porção não reagida, é:

$$1 - 3 \cdot \left(\frac{r_n}{R}\right)^2 + 2 \cdot \left(\frac{r_n}{R}\right)^3 = \frac{t}{\tau} \quad (10)$$

Que pode ser expressa em termos da fração reagida ( $\alpha$ ):

$$1 - 3 \cdot (1 - \alpha)^{2/3} + 2 \cdot (1 - \alpha) = \frac{t}{\tau} \quad (11)$$

Onde  $\tau$  é o tempo adimensional necessário para a que a partícula esteja totalmente reagida, ou seja,  $r_n = 0$  e que é uma medida da cinética de ocorrência desta etapa.

A definição do mecanismo controlador é dada por  $\tau_D$  que é a transferência de massa no sólido (difusão) e adotado como sendo o respectivo tempo adimensional.

Para a reação química na interface, ao aplicar os devidos limites de integração segundo o modelo de núcleo não reagido, a solução para uma partícula de raio R e raio de núcleo  $r_n$  é:

$$1 - \left(\frac{r_n}{R}\right) = \frac{t}{\tau} \quad (12)$$

E também pode ser definido em relação a fração reduzida ( $\alpha$ ):

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = \frac{t}{\tau} \quad (13)$$

Onde  $\tau$  representa o tempo adimensional necessário para se obter 100% da massa sólida reduzida, sendo uma medida da cinética também. Com isso,  $\tau_{RQ}$  representa o tempo adimensional para a etapa da reação química e seu valor indicará sua condição ou não como controladora da cinética.

## 2.7. Estado da Arte

São muitos os pesquisadores que estudaram o mecanismo de redução do óxido de ferro por redutor sólido, no qual envolve reações e de transferência de massa.

UEDA et al. [11], estudaram o modelo de reação do minério de ferro composto de carbono baseado em um sistema de aglomerados em alto forno, o qual foi proposto para examinar o comportamento do mesmo e os resultados obtidos comparados aos valores experimentais de perda de peso do aglomerado.

Esse composto é formado por um fino pó de coque e minério de ferro e vazios entre eles, sendo as taxas de reações do carbono e minério de ferro uniformes e a reação entre a redução dos dois elementos, ou seja, minério de ferro e gaseificação do coque ocorrem através da fase gasosa nos vazios.

As amostras foram preparadas em formas de pastilhas e inseridas no forno que estava inicialmente a uma temperatura e foi aumentada até 1000 °C, mantida constante por 30 minutos para então ser aumentada novamente para 1200 °C.

A taxa de gaseificação, das partículas com diâmetro de 45–74  $\mu\text{m}$  nas temperaturas de 860, 910, 960 e 1010 °C em uma atmosfera de CO/CO<sub>2</sub>, foi medida e representada pela figura 7.

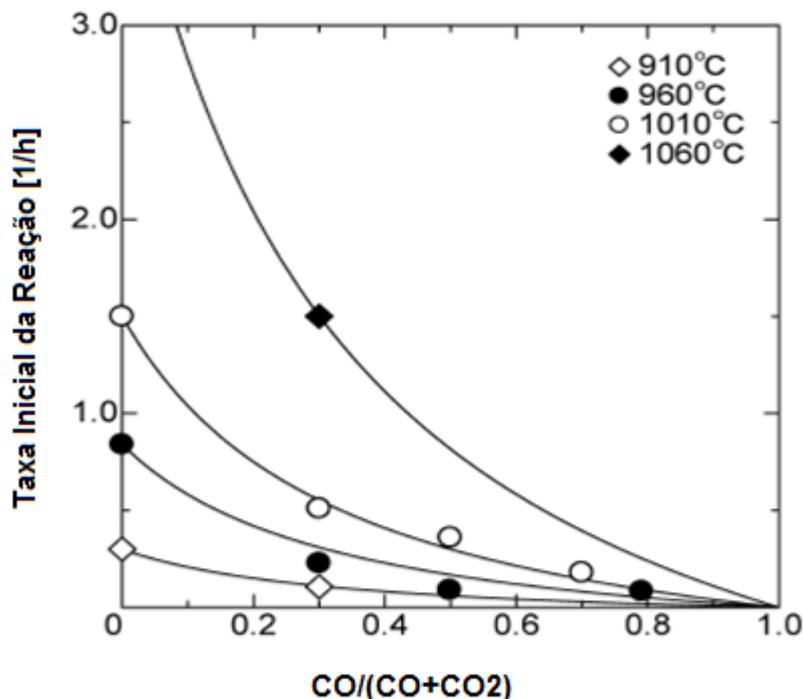


Figura 07. Influência da razão CO/CO<sub>2</sub> na atmosfera da taxa de reação de gaseificação do coque. (Adaptado de [11]).

A taxa de gaseificação diminui com o aumento da concentração de CO e a existência de CO diminui a taxa de reação entre carbono e CO<sub>2</sub>. O efeito é ainda mais evidenciado à medida que diminui-se a temperatura.

Conforme esperado pelos autores o composto de minério de ferro e carbono atua como se fosse gerador de gás, uma vez que a reação de gaseificação do carbono aumenta o volume de gás.

Além do mais, a gaseificação do carbono é a reação controladora da redução do composto. Diminuindo a energia de ativação da reação de gaseificação pelo uso de elementos catalíticos ou carbono ativo como biomassa de carvão poderia ser efetiva para melhorar a taxa de reação do aglomerado.

Os autores também concluíram que a partir do momento em que há redução do tamanho das partículas de coque e de minério de ferro há um aumento na taxa de reação de redução, sendo esse efeito mais significativo para as partículas de coque, o

que indica que a reação de gaseificação do carbono é a reação que controla a cinética química do composto.

SUN e LU [12], construíram um modelo matemático para redução do minério de ferro em compostos de minério e carvão, onde modelos matemáticos não-isotérmico e não-isobárico para reações no sistema foi desenvolvido.

Esse modelo inclui uma equação de balanço térmico de energia, nove expressões cinéticas para reações heterogêneas, seis equações de balanço de massa, uma equação da continuidade, uma equação do momento e uma equação de estado para gás ideal.

O trabalho consistiu no embasamento de condições experimentais de temperatura do forno de 1200 °C e razão minério de ferro/carbono 80/20 em peso percentual.

As 19 equações foram resolvidas simultaneamente através de métodos numéricos para dar valores de 19 variáveis, sendo elas: temperatura, taxas de reações, composição dos sólidos, pressão, velocidade do fluxo de gás e concentração dos gases.

Os resultados atingidos pelos autores ilustrou que esse modelo matemático, incluindo os valores de taxas constantes, é capaz de representar o comportamento experimental observado no trabalho desenvolvido por eles.

Os autores concluíram que nas regiões de maior temperatura, a intensidade das reações endotérmicas e a baixa condutividade térmica efetiva da mistura inicial são as causas dos gradientes de temperaturas observados.

Observou-se também a existência de uma barreira para a transferência de calor nas regiões onde ocorrem as reações de Boudouard, pois há um grande

consumo da quantidade de calor, o que consecutivamente resultou em um aquecimento atrasado de regiões mais frias no interior.

Ao aumentar em 50% o valor da condutividade térmica, houve consecutivamente um aumento da temperatura do sistema e da taxa global de redução, possibilitando assim o aumento do fluxo de calor e posteriormente aumentando a taxa das reações químicas..

Além disso, SUN e LU [13], também propuseram uma investigação teórica da cinética e dos mecanismos de redução dos aglomerados autorredutores e chegaram a conclusão que a transferência de calor através das camadas do produto e dentro da mistura de sólidos reagentes é a etapa limitante dominante para a taxa global de reação. Isso é devido à baixa condutividade térmica dos meios porosos e a reação altamente endotérmica do carbono.

O efeito do consumo de calor pela gaseificação do carbono na taxa de transferência de calor e redução do óxido de ferro pode ser avaliado pelo caso hipotético assumindo que o calor de reação de gaseificação do carbono seja zero e pode ser demonstrado através da figura 8 para o caso hipotético, para temperaturas em diferentes posições em função do tempo de reação.

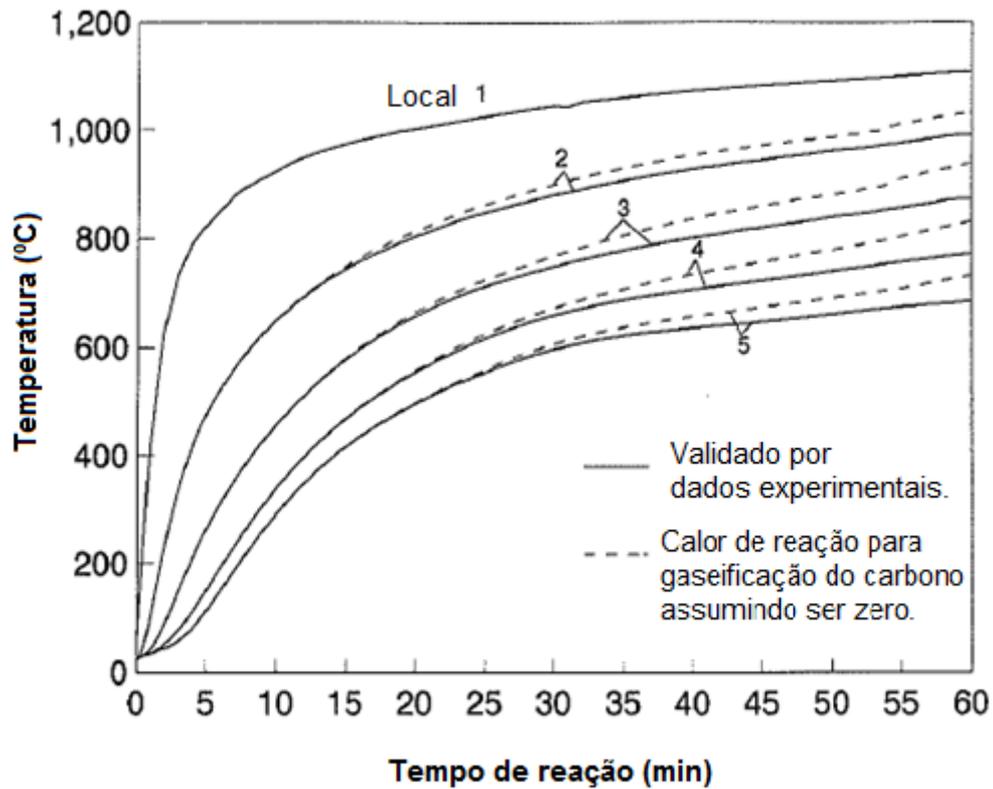


Figura 08. Efeito dos calores de reação na temperatura local. (Adaptado de [13]).

Por outro lado, a figura 9, mostra o grau de redução de minério de ferro em diferentes localidades em função do tempo de reação para o caso hipotético, através de linhas pontilhadas. Os resultados computados a partir do modelo proposto representado pelos resultados experimentais também são incluídos em linhas sólidas para comparação e que permite concluir que o efeito térmico da gaseificação do carbono (pelo  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ) tem um forte efeito no interior do sistema de reação.

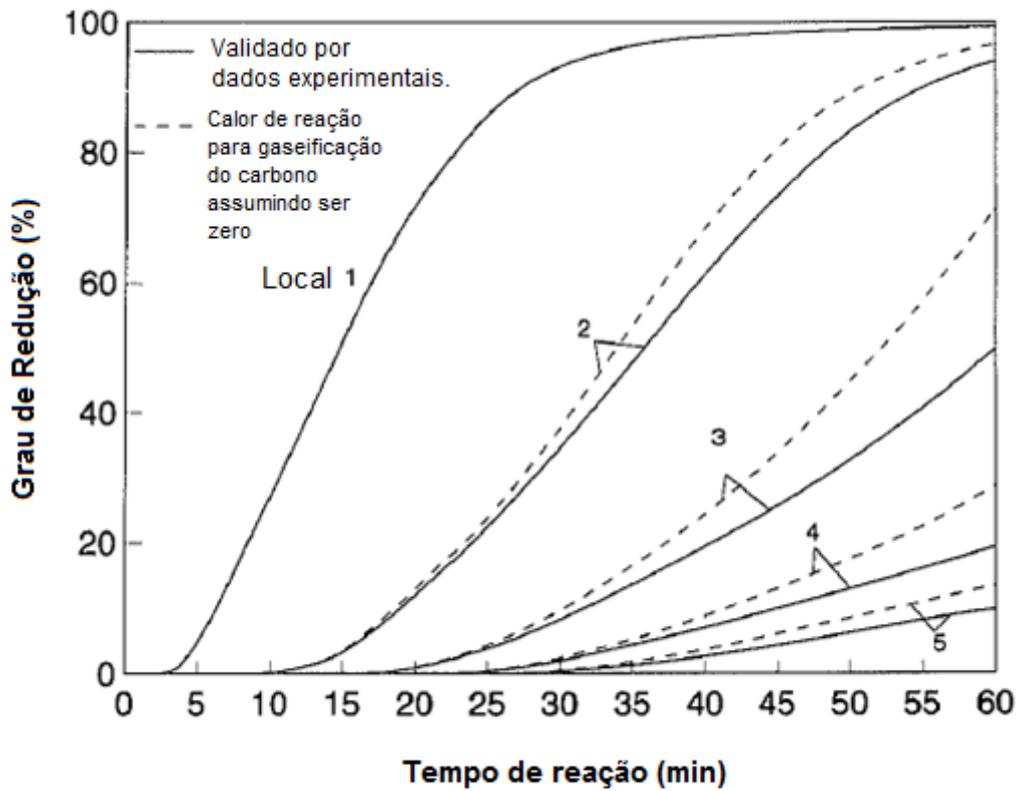


Figura 09. Efeito dos calores de redução no grau de redução. (Adaptado de [13]).

Os autores, ainda estudaram a transferência de calor por convecção e condução. Através da figura 10 que mostra o grau computado da redução de minério de ferro em diferentes localidades em função do tempo de reação quando o termo da convecção é retirado da equação. O mais alto grau de redução, é resultado da maior temperatura local. A convecção térmica tem um efeito limitado na temperatura do sistema e portanto na taxa global da reação. Isso é ocorre pelo fato da quantidade de gás gerado e a taxa de fluxo de gás ser limitada.

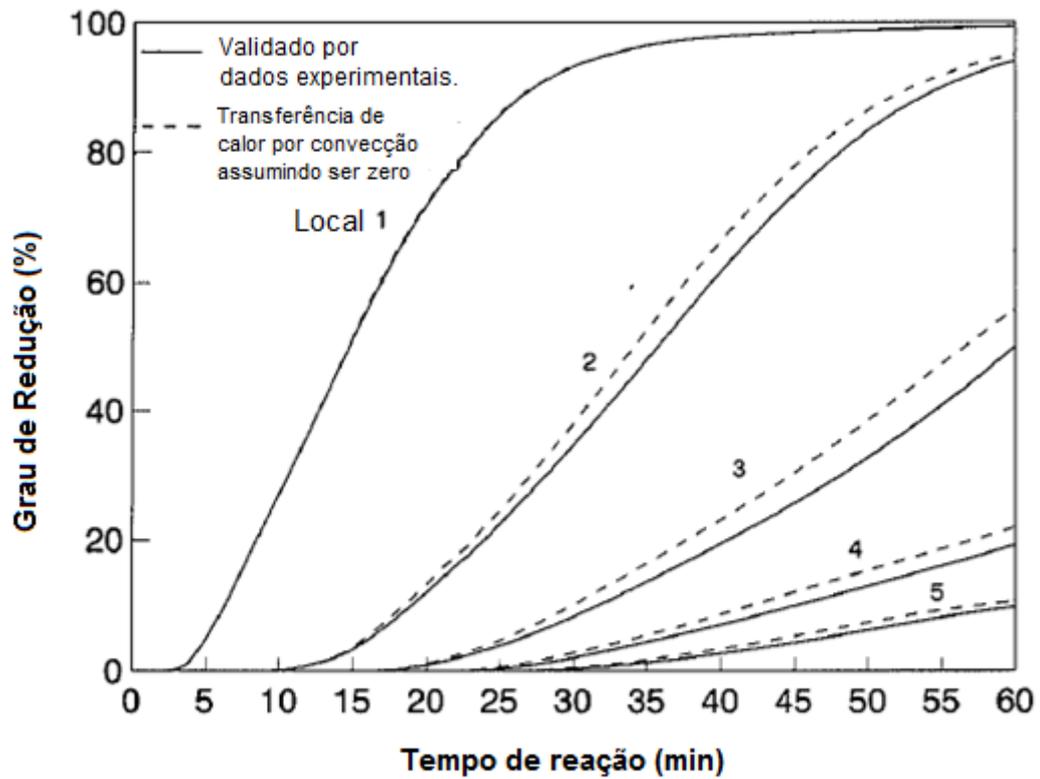


Figura 10. Efeito da transferência de calor por convecção no grau de redução. (Adaptado de [13]).

Sabendo que a condução é o mecanismo dominante na transferência de calor, o efeito do aumento arbitrário no valor da condutividade em 50% poderia ser mais importante. O resultado é mostrado na figura 11 e indica que a taxa de reações são significativamente aumentada.

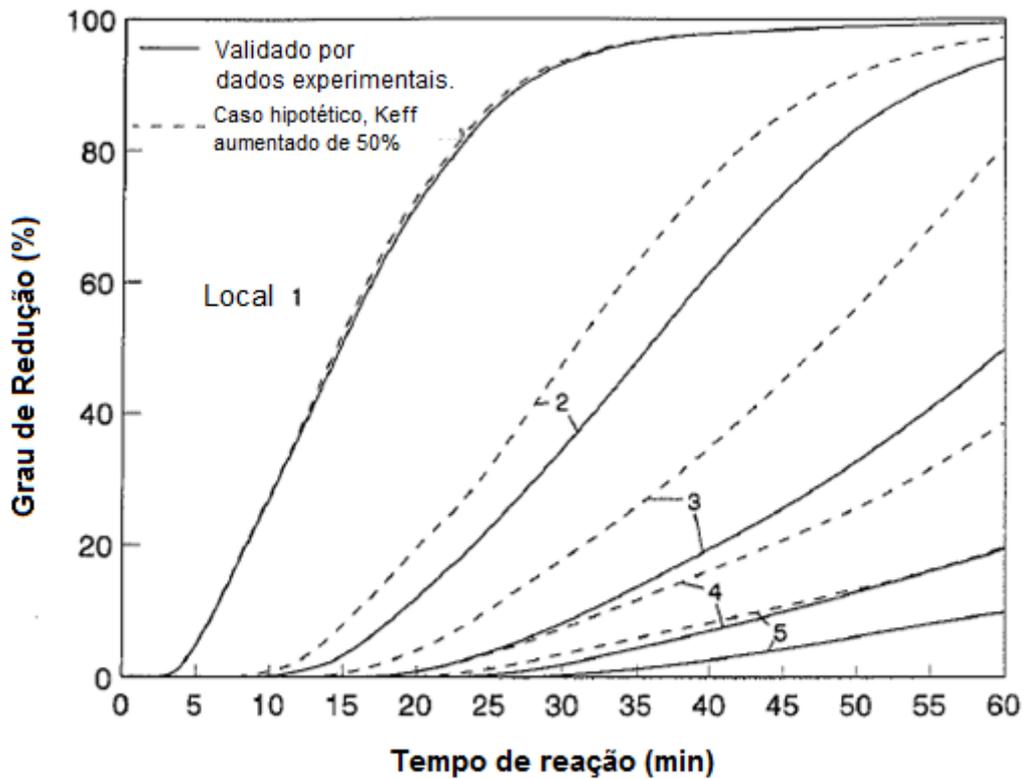


Figura 11. Efeito do valor da condutividade térmica efetiva no grau de redução. (Adaptado de [13]).

HUANG e LU [14], estudaram a cinética e mecanismos de redução em misturas de minério de ferro concentrado e carvão pulverizado por aquecimento indireto através de uma mistura de minério de ferro/carvão na razão 80/20 em peso percentual e densidade de  $2,1 \text{ g/cm}^3$ .

Cadinhos cilíndricos feitos de aço inoxidável, foram inseridos no forno que foi estabilizado na temperatura de  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  e diferentes tempos de reação foram pré-determinados.

Os autores, como era de se esperar, chegaram a conclusão que os gases gerados nas reações químicas exercem um importante papel na convecção de massa e transferência de calor durante a redução.

Além disso, a redução não segue o modelo topoquímico em grãos individuais e o ferro metálico, formado na região de baixa temperatura coexiste com a magnetita e wüstita.

Os dados obtidos nesse trabalho sugerem que a cinética no sistema é limitada pela transferência de calor. Isso é baseado na existência de um gradiente da temperatura e o fato das reações químicas serem termicamente ativadas e a gaseificação do carbono ser fortemente endotérmica.

Os autores concluíram através de resultados experimentais que uma menor quantidade de carbono é consumida em regiões de menor temperatura, isso porque as reações de gaseificação do carbono são mais ativas em regiões de maior temperatura e menos ativas em regiões de menor temperatura. Dessa forma, os gases gerados pelas reações de gaseificação do carbono, ou seja, CO e H<sub>2</sub>, movem-se da região mais externa para as regiões mais internas, promovendo assim as reações de redução da magnetita e wustita.

NETTO, D'ABREU e CARVALHO [15,16], estudaram e avaliaram as consequências quando ocorre diminuição da temperatura, no tipo de pelota, nas vazões de gases inertes e CO e no tipo de atmosfera externa. Utilizando nesse estudo dois tipos de pelotas autorredutoras que possuíam finos de minério de ferro e carvão, ou coque, em uma faixa de temperatura de 900 à 1200 °C.

Essas pelotas foram previamente preparadas, segundo uma composição e características mecânicas desejadas industrialmente, para então ser reduzida e determinar a partir de análise, a fração de perda de massa.

O procedimento consistiu em primeiramente retirar a umidade, materiais voláteis e água ligada, através de um ciclo de aquecimento de 700 °C pelo período de uma hora.

Observou-se nos testes, que houve um aumento das taxas de reação ao aumentar a temperatura, além de um aumento do gradiente térmico entre a periferia e o núcleo das pelotas que pode ser explicado pelo grande diâmetro das pelotas, a presença de reações muito endotérmicas e óxidos atuando como refratários.

Observou-se também uma queda nas taxas de reação com o aumento da vazão de gás inerte, devido a diminuição do potencial redutor, uma vez que ocorreu diluição dos gases gerados no interior da pelota.

Os autores concluíram que até a faixa de 1200 °C a reação de Boudouard era a etapa controladora da redução, onde a partir disso passava a ocorrer um controle misto. Além disso, pela reação de Boudouard ser altamente endotérmica a transferência de calor exerce um importante papel na redução sólido-sólido por intermediário gasoso-gasoso.

HALDER e FRUEHAN [17], estudaram a redução de compostos de minério de ferro e carbono, uma vez que já se sabe que essa redução ocorre através de intermediários gasosos e que ocorre através da sequência  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ . A redução da wüstita à ferro metálico é mais lento que a redução de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  para  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  para wüstita.

O trabalho consistia na análise das reações na cinética do processo de redução da mistura de carvão e óxido de ferro, sem no entanto ter influência das etapas de transferência de calor e massa. Isso foi realizado através de experimentos da perda de massa e com auxílio de um modelo misto de reação, podendo dessa forma computar os valores das constantes de taxa das reações.

A redução da wüstita por CO é outra possibilidade da taxa de controle do da cinética química em toda a redução e a evolução da estrutura de poros afeta a reação de redução da wüstita.

A forma do óxido de ferro usado incluía graus de reagentes e minério de hematita brasileiro fornecido pela VALE. Utilizou-se uma atmosfera de argônio no forno para realizar a redução sob temperatura de 1423K. As amostras utilizadas eram de pequeno tamanho.

Os autores concluíram que a constante cinética da oxidação do carbono e a redução da wüstita obtida experimentalmente indica que em menores temperaturas a reação global é controlada pela oxidação do carbono, enquanto que na temperatura investigada no estudo, tanto a oxidação do carbono e a redução da wüstita se torna comparável e portanto o controle da cinética de reação química juntamente.

Uma vez que foram utilizadas duas fontes diferentes de hematita, sendo uma hematita artificial e muito porosa e uma hematita cuja ocorrência é natural. Além disso, foram utilizados também duas fontes diferentes de carbono, sendo eles o carvão vegetal e o carvão betuminoso baixo volátil.

As taxas das constantes da redução da wüstita são fortemente dependentes da estrutura de poros da wüstita, sendo que o modo de preparação da mesma exerce uma influência considerável no desenvolvimento da rede interna de poros. A distribuição de tamanho das partículas pode tornar-se importante quando a área da superfície externa das partículas é comparável com a área da superfície interna dos poros.

Além do mais, devido à alta reatividade do carvão vegetal, uma vez que possui uma área superficial disponível maior para que ocorra reação, a constante cinética para gaseificação do carbono pelo carvão mineral foi inferior aos valores encontrados para o carvão vegetal.

LI e HONG [18], fizeram um modelo cinético não isotérmico para redução dos óxidos de ferro através do monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H<sub>2</sub>) por meio de pelotas comuns. E puderam, através desse modelo, avaliar o efeito da temperatura no sistema.

Nesse modelo foram consideradas reações de redução da wüstita pelo CO e H<sub>2</sub> e os autores concluíram que a temperatura exerce influencia na taxa de redução e

que o calor deve ser fornecido aos sítios de reação, de forma intermitente, para que possa ocorrer as reações.

O modelo proposto por esses autores, por meio de posições diferentes da amostra, traçou o grau de redução em função do tempo e conclui – se que o grau de redução é maior na superfície, uma vez que há um bom contato entre sólido e gás. A redução no centro da amostra é menor, pois há uma baixa concentração do gás redutor.

RAO [19], através do desenvolvimento de um modelo físico – químico, estudou a cinética de redução da hematita pelo carbono.

Os parâmetros avaliados em sua pesquisa foram o efeito da temperatura, o tamanho da partícula de carbono e a razão hematita/carbono da mistura.

Para a análise foi considerado a redução dos óxidos de ferro diretamente pelo carbono no estado sólido nos pontos de contato entre as partículas deste, utilizando uma atmosfera inerte de carbono, para avaliar a perda de massa isotérmica para temperaturas compreendidas entre 850 e 1087 °C.

O autor verificou que essas três variáveis tem influência no sistema, da seguinte forma:

- Para maiores temperaturas a redução ocorre mais rapidamente, uma vez mantida a proporção de hematita/carvão e o tamanho da partícula.

- Menores tamanhos de partículas, indica que as reações ocorriam de forma mais rápida.

- Maiores quantidades de carbono acarretaram em uma cinética de redução mais rápida.

- Para menores razões hematita/carvão houve favorecimento da cinética de redução, ou seja, a mesma ocorria mais rapidamente.

- A formação do CO a partir das partículas de carbono é o passo limitante de todo processo.

Os resultados observados por RAO pode ser visualizado pelos gráficos da figura 2 a seguir.

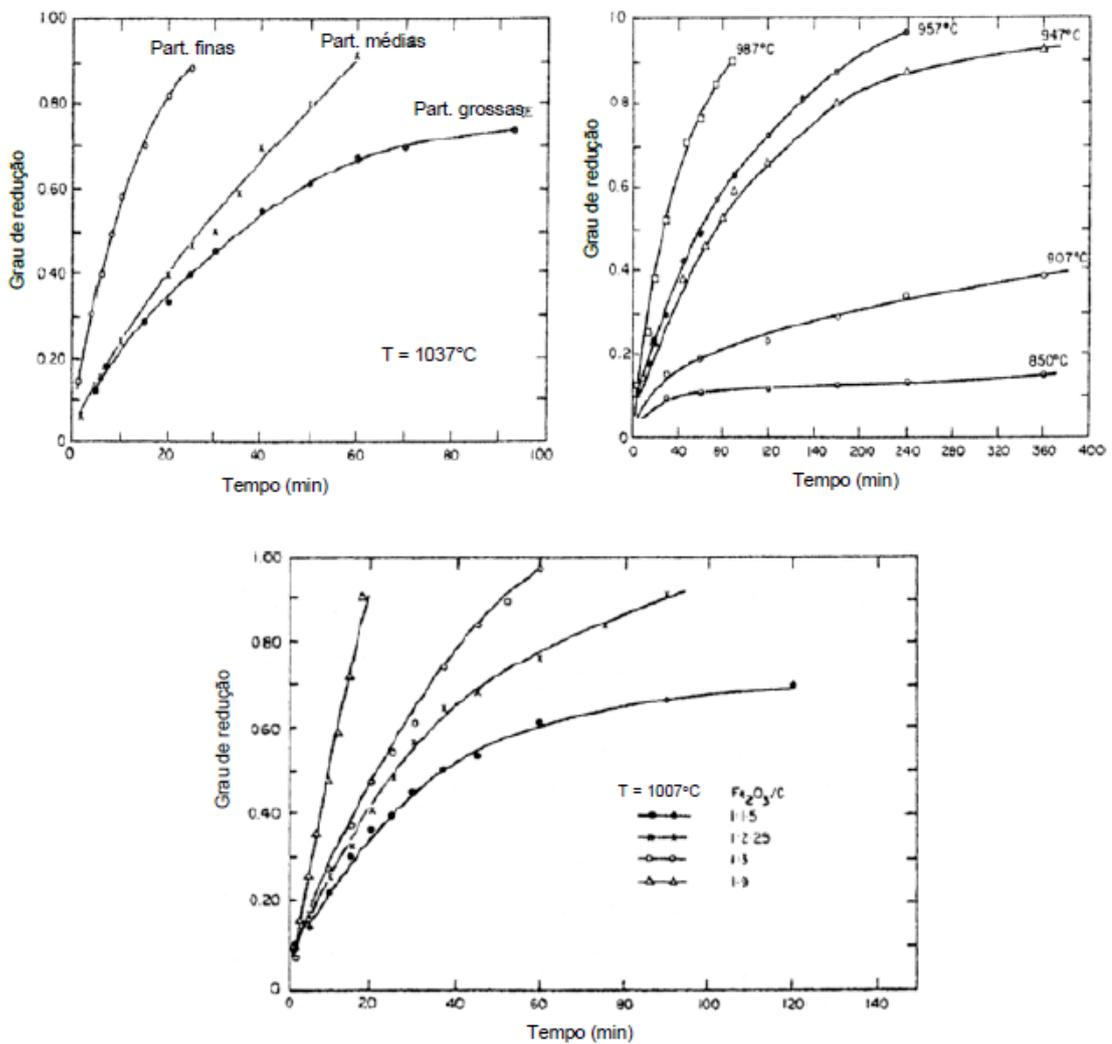


Figura 12. Efeito sobre a evolução da redução. (a) para diferentes tamanhos de partículas, (b) para diferentes temperaturas e (c) para diferentes frações hematita/carvão. (adaptado de [19]).

SOHN e FRUEHAN [20 – 22] realizaram um estudo para compreender como e quanto os voláteis contidos no carvão poderiam contribuir para a redução dos óxidos de ferro. Para temperaturas entre 350 °C e 600 °C gases leves, como CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, são liberados. Com o auxílio de aparatos termogravimétricos, expôs-se uma camada de óxido de ferro a fluxos individuais de gases que compõem os voláteis para ser observada as possibilidades de redução e segundo os resultados, é possível observar que o hidrogênio torna-se o redutor prioritário em temperaturas inferiores a 900 °C, uma vez que sua cinética é mais rápida do que a ocorrida com o carbono ou CO.

Na figura 13, é possível observar a redução topoquímica das partículas individuais.

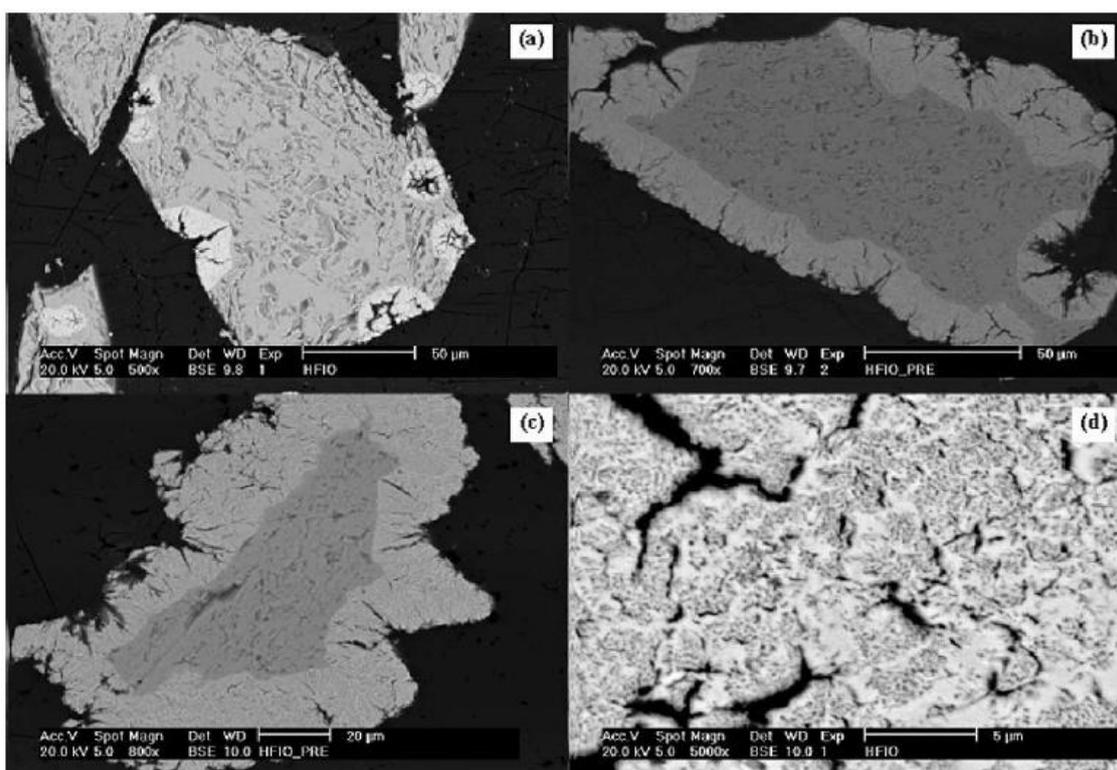


Figura 13. Partícula de óxido de ferro reduzida com H<sub>2</sub> a 450 °C: (a) 15% de redução, (b) 32% e (c) 52%, (d) ampliação da região reduzida. (adaptado de [20]).

Os autores também avaliaram o efeito dos voláteis quando os mesmos são gerados diretamente do carvão, fazendo então uma sobreposição de uma camada de

óxido de ferro sobre outra camada de carvão com alto teor de voláteis, aquecendo-os com radiação infravermelha. Com isso os autores observaram que através da análise dos resultados indicaram que os voláteis leves são liberados inicialmente e reagem com o óxido de ferro, o que acarretou em uma variação de 20 a 50% na fração de redução devido as voláteis.

SAH e DUTTA [23] avaliaram os efeitos de dois diferentes carvões comerciais em misturas autorredutoras que foram submetidas a testes de redução em condições não-isotérmicas sob atmosfera inerte de argônio.

O experimento consistiu em aquecer as amostras a partir da temperatura ambiente até aproximadamente 1100 °C, com taxas de 10 °C/min.

Os autores através da análise dos resultados, concluíram que:

- O desempenho da redução foi prejudicado, independente do tipo de carvão, quando houve aumento da proporção entre Fe e carbono, devido a menor quantidade de redutor presente e também pela queda na porosidade das pelotas.

- Maiores frações reduzidas foram atingidas para o caso do carvão que continha em sua composição inicial maior quantidade de voláteis e mantiveram-se fixas a proporção de ferro e carbono. Isso deve-se ao fato de haver maior quantidade de gases gerados durante o processamento (CO e H<sub>2</sub>).

- A redução foi favorecida para maiores porosidades, uma vez que existem mais interfaces para a reação sólido-gás no interior da pelota.

NOLDIN JR., D`ABREU et al [24, 25] apresentaram o uso de diferentes tipos de combustíveis sólidos, como possuindo um grande potencial em processos TECNORED.

Por esse processo, diversas fontes de combustíveis, como carvão, coque comum, coque de madeira, coque de petróleo entre outros, puros ou combinados de forma a se ter a otimização do processo em si quanto seus efeitos.

Os autores concluíram que o processo TECNORED possui uma boa flexibilidade técnico – econômica e o uso de combustíveis sólidos alternativos como coque de petróleo e coque com elevado teor de cinzas tem sido extensivamente utilizados em plantas pilotos.

Além disso, o processo tornou possível o uso de misturas de diferentes combustíveis sólidos, resíduos da indústria siderúrgica bem como diferentes fontes carbonáceas, com intuito de se ter uma composição adequada para o processo com baixo custo.

SUN e LU [26] realizaram um estudo do modelamento matemático da cinética da redução carbotérmica de óxidos de ferro em pelotas compostas por carvão e minério, associando a transferência de massa e calor, ao avanço químico do fenômeno de autorredução.

O modelo, utilizando pelotas esféricas, foi validado com base nos resultados da literatura, de modo a destacar os efeitos do diâmetro da pelota, da fração minério/carvão e da condutividade térmica para o avanço da redução.

Os autores concluíram também que pelo modelo proposto, devido as resultados computacionais, foi evidenciado que existe uma dependência da eficiência das trocas térmicas para a redução carbotérmica.

### 3. Desenvolvimento

No presente trabalho foram avaliados diferentes parâmetros para as condições térmicas, na qual os aglomerados autorredutores foram submetidos, a fim de avaliar a cinética de redução, através do modelo do núcleo não reagido.

#### 3.1. Desenvolvimento analítico e condições de análise

##### 3.1.1. Controle pela difusão na camada reagida

Foi desenvolvido para o caso analítico da cinética de redução gás-sólido, uma vez que há o envolvimento de etapas de transporte de massa e reação química quando ocorre o processo de redução dos óxidos de ferro por um gás redutor.

Para tal modelamento, combinou-se a equação para a Lei de Fick, que descreve o fluxo de gás através da camada reagida de forma generalizada e a equação para a velocidade de difusão, representada pela equação abaixo.

$$-\frac{dN_{gás}}{dt} = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot D_{ef} \left( \frac{dC_{gás}}{dr} \right) \quad (14)$$

Onde:

$D_{ef}$ : difusividade efetiva do reagente gasoso na massa sólida reagida.

$r$ : raio da esfera.

É necessário aplicar o limite de integração de acordo com a teoria do modelo do núcleo não reagido, de modo a obter a equação a seguir.

$$1 - 3 \cdot \left( \frac{r_n}{r_{ext}} \right)^2 + 2 \cdot \left( \frac{r_n}{r_{ext}} \right)^3 = \frac{t}{\tau} \quad (15)$$

E pode ser escrito em termos da fração reagida ( $\alpha$ ):

$$1 - 3 \cdot (1 - \alpha)^{2/3} + 2 \cdot (1 - \alpha) = \frac{t}{\tau} \quad (16)$$

Onde:

$r_n$ : raio do núcleo, ou seja, porção não reagida.

$\tau$ : tempo adimensional para uma partícula totalmente reagida ( $r_n = 0$ ).

Sendo assim, o termo  $\tau_D$  é definido como um tempo adimensional para o caso de um processo controlado pela transferência de massa no sólido, e definido pela equação (17) segundo o modelo de núcleo não reagido para um processo controlado pela etapa de difusão.

$$\tau_D = \frac{\rho_{sólido} \cdot r_{ext}^2}{6 \cdot a \cdot D_{ef} \cdot C_{gás}} \quad (17)$$

Onde:

$\rho$  : densidade do sólido

$r_{ext}$ : raio inicial

$a$ : coeficiente estequiométrico do sólido reagente

$D_{ef}$ : difusividade efetiva

$C_{gás}$ : concentração do gás

A porosidade é um parâmetro que pode ser contabilizado nesse tempo adimensional, e irá influenciar de forma positiva a redução, uma vez que cria caminhos para o gás e consecutivamente facilitando a difusão até a interface da reação.

Dessa maneira a equação anterior pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\tau_D = \frac{\rho_{sólido} \cdot r_{ext}^2 \cdot (1 - \varepsilon_0)}{6 \cdot a \cdot D_{ef} \cdot C_{gás}} \quad (18)$$

Onde  $\varepsilon_0$  é a porosidade e irá variar entre 0 e 1 e pode ser definido pela equação abaixo (19), extraído de [27].

$$\varepsilon_0 = 1 - [0,153 \cdot \log(d_s \cdot f_s) + 0,724] \quad (19)$$

Assim sendo, é necessário levar em consideração a tortuosidade que é definida como a interconectividade existente na massa sólida pelos poros, e que irá avaliar de forma mais coerente a contribuição dos poros quando estes atingirem a condição ideal que é a de estar totalmente conectados ao longo da massa. Dessa forma a equação pode ser apresentada a seguir, de modo a reduzir a contribuição da porosidade.

$$\tau_D = \frac{\rho_{sólido} \cdot r_{ext}^2 \cdot (1 - \varepsilon_0 \cdot \gamma)}{6 \cdot a \cdot D_{ef} \cdot C_{gás}} \quad (20)$$

Sendo a tortuosidade definido como  $\gamma$  e irá variar entre 0 e 1, ou seja, para as situações onde não há conexão entre os poros e a total conexão entre os mesmos, respectivamente.

Por outro lado, podemos reescrever a equação anterior, levando-se em consideração os efeitos termodinâmicos, uma vez que é necessário a concentração de gás reagente ultrapassar a concentração de equilíbrio, para que a etapa controladora de transferência de massa por difusão, caso contrário essa etapa irá continuar e consecutivamente fará com que a reação na interface não contribua de forma efetiva para a evolução do processo de redução.

A equação é reescrita então, acrescentando o termo  $C_{gás, equil}$ , como mostrado a seguir.

$$\tau_D = \frac{\rho_{sólido} \cdot r_{ext}^2 \cdot (1 - \varepsilon_0 \cdot \gamma)}{6 \cdot a \cdot D_{ef} \cdot (C_{gás} - C_{gás, equil})} \quad (21)$$

Dessa forma é possível substituir a equação (21) em (16), de forma a se obter uma equação para a fração reagida em função do tempo.

$$1 - 3 \cdot (1 - \alpha)^{2/3} + 2 \cdot (1 - \alpha) = \left[ \frac{6 \cdot a \cdot D_{ef}^{gás} \cdot (C_{gás} - C_{gás, equil})}{\rho_{sólido} \cdot r_{ext}^2 \cdot (1 - \varepsilon_0 \cdot \gamma)} \right] \cdot (t) \quad (22)$$

Pode – se também combinar as equações (15) e (21) e aplicar a diferenciação implícita para encontrar a equação da evolução da taxa de redução para um processo controlado pela difusão na camada reagida.

$$\frac{dr_n}{dt} = \left\{ \left[ \frac{a \cdot R \cdot D_{ef}^{gás} \cdot (C_{gás} - C_{gás, equil})}{\rho_{sólido} \cdot (1 - \varepsilon_0 \cdot \gamma)} \right] \cdot \left[ \frac{1}{(r_n^2 - r_n \cdot r_{ext})} \right] \right\} \quad (23)$$

### 3.1.2. Controle pela reação química na interface

Aqui também será considerado o modelamento analítico para a cinética de redução gás–sólido.

Para este caso, o progresso da reação química irá depender da superfície de interface do núcleo não reagido. Dessa forma, a taxa de reação pode ser escrita de uma maneira inicial como:

$$-\frac{a}{4 \cdot \pi \cdot r_n^2} \cdot \left( \frac{dN_{gás}}{dt} \right) = -\frac{b}{4 \cdot \pi \cdot r_n^2} \cdot \left( \frac{dN_{sólido}}{dt} \right) = a \cdot k_{RQ} \cdot C_{gás} \quad (24)$$

Onde:

b: estequiometria do gás reagente

$k_{RQ}$ : constante de velocidade para reação química de primeira ordem

A taxa  $dN_{sólido}$  poderá ser reescrita de forma a levar em consideração a taxa de variação do raio do núcleo e aplicar dessa maneira os limites de integração, obtendo – se a equação a seguir para a partícula de raio R e raio de núcleo  $r_n$ .

$$1 - \left( \frac{r_n}{r_{ext}} \right) = \frac{t}{\tau} \quad (25)$$

Que pode ser representado também em função da fração reduzida ( $\alpha$ ):

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = \frac{t}{\tau} \quad (26)$$

Para esse caso, o termo  $\tau$  também será um tempo adimensional que irá mensurar a total redução da massa sólida. E novamente, reescreve-se esse termo dependente dos parâmetros densidade, do raio da pelota, da estequiometria, concentração do gás redutor e da constante de velocidade da reação ( $K_{RQ}$ ).

Os parâmetros como tortuosidade, porosidade e o equilíbrio químico discutido para o caso anterior, serão levados em consideração para o desenvolvimento da equação para o controle pela reação química na interface, de maneira que o termo relacionado ao tempo adimensional, nesse caso, poderá ser reescrito através da equação dada a seguir.

$$\tau_{RQ} = \frac{\rho_{sólido} \cdot r_{ext} \cdot (1 - \varepsilon_0 \cdot \gamma)}{a \cdot k_{RQ} \cdot (C_{gás} - C_{gás, equil})} \quad (27)$$

Sendo  $K_{RQ}$ , a constante de velocidade da reação, e será dependente do tempo  $t$ , da concentração do gás no instante  $t$  e a concentração de equilíbrio, uma vez que é necessário a concentração de gás reagente ser superior a concentração de equilíbrio da reação de redução de óxido fazendo com que a reação aconteça de modo a contribuir efetivamente. Assim sendo, a equação para a constante de velocidade da reação pode ser escrita como:

$$k_{RQ} = \frac{1}{t} \cdot \ln \left( \frac{C_{gás,t}}{C_{gás, equil}} \right) \quad (28)$$

Então a equação para a fração reduzida pode ser reescrita como:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = \left[ \frac{a \cdot k_{RQ} \cdot (C_{gás} - C_{gás, equil})}{\rho_{sólido} \cdot r_{ext} \cdot (1 - \varepsilon_0 \cdot \gamma)} \right] \cdot (t) \quad (29)$$

E substituindo (27) em (25), realizando a diferenciação implícita, chega-se então a equação para a taxa de redução, como mostrado a seguir.

$$\frac{dr_n}{dt} = - \left[ \frac{a \cdot (C_{gás} - C_{gás, equil})}{\rho_{sólido} \cdot (1 - \varepsilon_0 \cdot \gamma)} \right] \cdot (k_{RQ}) \quad (30)$$

### 3.1.3. Modelamento analítico para cinética de autorredução

Uma vez que esses aglomerados autorredutores possuem uma mistura de fonte carbonácea e finos de minério de ferro, os gases redutores serão gerados no seu interior e com isso o fenômeno de difusão ocorre em uma escala micro dentro dos poros desses aglomerados.

Para este trabalho, foi levado em consideração a condição da autorredução ser controlada pelas reações químicas e assumindo a mesma como uma restrição, de modo a aplicar a autorredução em uma condição de controle pela reação química ocorrida nas superfícies expostas dos grãos de minério e matéria carbonácea.

Assim sendo, pode-se escrever a equação para a cinética, nesse caso, assumindo condições idealizadas de equilíbrio das reações de Boudouard e de redução, como mostrado nas equações (31) e (32) a seguir.

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = \left[ \frac{a \cdot k_{RQ} \cdot (C_{CO, equil}^{Boud} * f_{contribuição})}{\rho_{sólido} \cdot r_{ext} \cdot (1 - \varepsilon_0 \cdot \gamma)} \right] \cdot (t) \quad (31)$$

$$\frac{dr_n}{dt} = - \left[ \frac{a \cdot (C_{CO, equil}^{Boud} * f_{contribuição})}{\rho_{sólido} \cdot (1 - \varepsilon_0 \cdot \gamma)} \right] \cdot (k_{RQ}) \quad (32)$$

Como pode ser analisado nas equações (31) e (32) foi acrescentado um fator de contribuição. Isso ocorre, pois não é apenas o carbono que realiza a redução via

gaseificação do CO, mas também os voláteis contidos nas matérias primas não coqueificadas.

Então esse fator levará em consideração os componentes da matéria carbonácea que irão contribuir para a evolução da redução e pode ser representada pela equação a seguir.

$$f_{\text{contribuição}} = \sum f_{\text{redutores}}^{\text{fontecarbonácea}} \quad (33)$$

A constante cinética também será reajustada com o fator de contribuição e será incidido na concentração de equilíbrio do gás redutor na temperatura (T) analisada, de forma a poder mensurar a capacidade da fonte redutora em gerar teores de CO o mais próximo possível da situação ideal. A equação para constante cinética é redefinida então como:

$$k_{RQ} = \frac{1}{t} \cdot \ln \left[ \frac{(C_{CO, \text{equilBoud}}^{T_{\text{processo}}} \cdot f_{\text{contrib}})}{C_{CO, \text{equilBoud}}^{T_{\text{início red}}}} \right] \quad (34)$$

Vale ressaltar que a utilização de fontes carbonáceas variadas irá impactar a constante cinética da reação de Boudouard e consecutivamente afetar a cinética de redução. Dessa forma, percebe-se que o modelo expressa o efeito de duas principais reações ocorridas nesse processo, que é a gaseificação do carbono e a redução em si.

#### 3.1.4. Aglomerado autorredutor misto ou diferencial

São aglomerados constituídos por diferentes fontes ferríferas e carbonáceas, que utilizam também variados fundentes e aglomerados, e que visam atender características como reatividade e resistência mecânica.

Esses aglomerados são propostos como pelotas, adotando-se as mesmas técnicas e procedimentos para o caso das pelotas comuns. A principal diferença está no fato de possuir duas regiões com diferentes misturas, o núcleo e a casca esférica, como mostrado na figura 14.

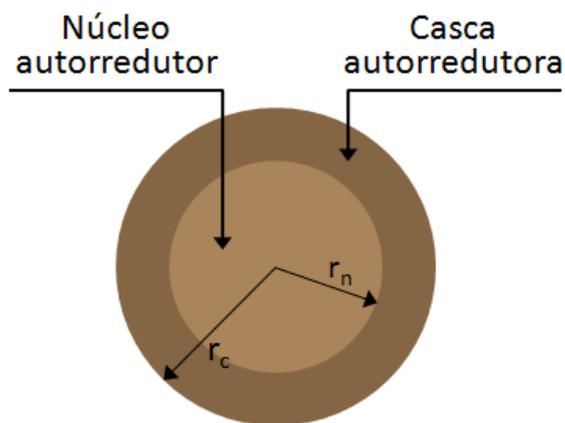


Figura 14. Representação básica da seção transversal da pelota mista ou diferencial, composta por regiões feitas com diferentes misturas autorredutoras.

Esse novo aglomerado, envolvendo diferentes fontes carbonáceas, proporções de misturas e distribuições granulométricas, afetarão fatores como densidade, condutividade térmica, reatividade e resistência mecânica.

O modelo analítico discutido no item 3.1.2, pode ser utilizado para esse tipo de aglomerado em função da posição ao longo do seu raio.

### 3.2. Materiais e métodos

Para o presente trabalho, foi realizado inicialmente com a avaliação de um modelo analítico, o qual foi proposto.

Esse modelo é aplicado a partir de dados de referência obtidos na literatura e com resultados experimentais utilizando pelotas autorredutoras comuns.

Em relação às pelotas mistas ou diferenciais foram realizadas análises teóricas a cerca da condutividade térmica e da cinética de redução em condições isotérmicas.

Foram recebidas amostras de pellet-feed e três tipos de carvão, que respeitaram a proporção 80/20 de minério de ferro e carvão, respectivamente, para a confecção das pelotas.

A amostra de pellet-feed comercial recebida, foi quarteada e caracterizada através de peneiramento, por meio de um peneirador automático - ROTAP. A distribuição granulométrica e a composição química são mostradas na tabela I e II a seguir.

Tabela I. Distribuição granulométrica do pellet-feed.

Faixa (mm)	(%)	(%) finos
0,150	1,82	---
0,106	4,83	---
0,075	9,45	10,1
0,053	19,13	20,5
Fundo	64,78	69,4

Tabela II. Composição química do pellet-feed.

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	P	LOI
93,8%	1,28%	1,53%	0,42%	0,12%	0,05%	0,072%	2,73%

O carvão adotado são comerciais e possuem três designações diferentes, sendo eles: puros, blendado e vegetal.

Os carvões puros são provenientes de amostragem realizada ainda no navio e são divididos em carvão puro de alta fluidez e carvão puro de baixa fluidez.

O carvão blendado é proveniente da alimentação na coqueria de uma grande usina integrada.

Os carvões puros e blendados são carvões minerais e tem suas composições químicas mostradas na tabela III.

Tabela III. Composição química dos carvões minerais.

<b>Carvão</b>	<b>C<sub>fixo</sub></b>	<b>Cinzas</b>	<b>Matérias voláteis</b>	<b>Umidade</b>	<b>S</b>
Alta fluidez	56,90%	7,97%	35,13%	---	0,93%
Baixa fluidez	65,84%	9,52%	23,4%	0,8%	0,44%
Blendado	70,28%	7,82%	21,9%	0,5%	0,8%

Para os carvões puros e blendados realizou-se a moagem por aproximadamente 40 minutos em moinho de barra e então peneirados nas mesmas faixas do pellet-feed. O carvão foi acrescentado à mistura obedecendo a representatividade das faixas do pellet-feed.

O carvão vegetal utilizado por ser muito fino, não houve necessidade de realizar a moagem. Apenas foi realizado o peneiramento de modo a obedecer a distribuição granulométrica utilizada para o pellet-feed, que constitui as faixas de + 75, + 53 e - 53 $\mu$ m. A composição química do carvão vegetal é mostrada através da tabela IV.

Tabela IV. Composição química do carvão vegetal.

<b>C<sub>fixo</sub></b>	<b>Cinzas</b>	<b>Matérias voláteis</b>	<b>Umidade</b>
72,1%	0,78%	25,3%	1,82%

As pelotas foram feitas manualmente, sendo constituída por finos de hematita e fonte de carbono, através do carvão, seguido da adição de aglomerantes, sendo eles o cimento e o CaO e posteriormente divididas em lotes diferentes que eram constituídos de amostras homogêneas.

O lote de amostra X, é constituído de pelotas homogêneas respeitando a proporção de 80% de pellet feed e 20% de carvão, sendo o primeiro constituído de 65% de hematita e o segundo de 71% de carvão, respectivamente.

As amostras foram confeccionadas respeitando a faixa granulométrica utilizada para o pellet-feed, ou seja, as faixas de +75, +53 e - 53  $\mu\text{m}$ . O único caso em que isso não ocorreu, foi na mistura em que se utilizava carvão de alto fluidez fino, em que a faixa utilizada foi a de -53 $\mu\text{m}$ . O objetivo disso foi avaliar o efeito do tamanho médio de partícula e haver um maior número de partículas geradoras de CO dispersas na matriz.

A tabela V, mostra os quatro tipos de amostras homogêneas que foram preparadas.

Tabela V. Características das misturas usadas para preparar pelotas homogêneas

<b>Lotes de amostras (nomenclatura)</b>				
<b>Lote</b>	<b>X1</b>	<b>X2</b>	<b>X3</b>	<b>X4</b>
<b>Tipo de carvão</b>	Alta fluidez	Baixa fluidez	Blendado	Alta fluidez fino
<b>Frações base</b>	80%Minério - 20% Carvão – (3,5%Cal +10%Cimento)			
<b>Composição final</b>	70%Minério – 18%Carvão – 3% Cal – 9% Cimento			
<b>Diâmetro médio de partícula (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	66,5	66,5	66,5	63,5

Para as pelotas mistas levou-se em consideração as diversas matérias-primas disponíveis, o que possibilitou a avaliação dos efeitos da variação do teor de minério de ferro e carvão, diâmetro da partícula do carvão e da fonte carbonácea. A tabela VI ilustra a característica das pelotas mistas para o estudo dos tempos adimensionais.

Tabela VI. Características das pelotas mistas.

<b>Lotes de amostras (nomenclatura)</b>				
<b>Tipo</b>	<b>Variação</b>	<b>Sub-grupo</b>	<b>Interior (núcleo)</b>	<b>Exterior (casca)</b>
<b>A</b>	%Min. e %Carvão	<b>A1</b>	85%Min. 15% Carv. Blendado	70%Min. 30% Carv. Blendado
<b>B</b>	Diâmetro partícula do carvão	<b>B1</b>	Carvão blendado fino	Carvão blendado
		<b>B2</b>	Carvão blendado	Carvão blendado fino
<b>C</b>	Fonte carbonácea	<b>C1</b>	Carvão de baixa fluidez	Carvão de alta fluidez
		<b>C2</b>	Carvão blendado	Carvão de alta fluidez
		<b>C3</b>	Carvão vegetal	Carvão de alta fluidez

O procedimento experimental, para redução das pelotas redutoras, consistiu em testar pelotas homogêneas, sob temperatura de 1000 °C em equipamentos termogravimétricos (TGA), onde foram submetidas às condições de aquecimento em altas taxas seguido da condição de encharque isotérmico por um intervalo de 60 minutos. Os resultados obtidos foram em relação à perda de massa ao longo do tempo e que puderam ser convertidas em medidas de fração reduzida, para então servir de base para a comparação com os resultados analíticos.

Durante o ensaio a atmosfera do forno foi mantida neutra pelo uso de gás nitrogênio em uma vazão de 2l/min.

### 3.3. Avaliação do modelo em condições de autorredução

Primeiramente, para fazer as devidas avaliações numéricas, verificou-se através de trabalho realizado por CASTRO [27], que o mesmo adota equações específicas para a constante de equilíbrio das reações de redução em função da temperatura, como mostrado nas tabelas VII.

Tabela VII. Constantes de equilíbrio das reações de redução. (extraído de [26]).

Passo de redução	Constante de equilíbrio	
	Redução pelo CO	Redução pelo H <sub>2</sub>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> → Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$K_{red,CO}^{H-M} = \exp\left(7.255 + \frac{3720}{T}\right)$	$K_{red,H_2}^{H-M} = \exp\left(10.32 + \frac{362}{T}\right)$
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> → FeO	$K_{red,CO}^{M-W} = \exp\left(5.289 - \frac{4711}{T}\right)$	$K_{red,H_2}^{M-W} = \exp\left(8.98 - \frac{8580}{T}\right)$
FeO → Fe	$K_{red,CO}^{W-Fe} = \exp\left(-3.127 + \frac{2879}{T}\right)$	$K_{red,H_2}^{W-Fe} = \exp\left(1.30 - \frac{2070}{T}\right)$

SUN e LU [26] em seu artigo, realizaram um modelamento matemático da cinética de redução carbotérmica de óxidos de ferro em pellets aglomerados de minério-carvão e apresentou os efeitos da variação de temperatura, diâmetro da pelota e fração minério/carvão, realizados em um intervalo de 350 segundos e que podem ser visualizados na tabela VIII.

Tabela VIII. Condições experimentais e características das pelotas avaliadas por SUN e LU. (adaptadas de [27]).

<b>Composição aprox. do carvão mineral</b>	<b>C<sub>fixo</sub></b>	<b>Mat. voláteis</b>	<b>Cinza</b>	<b>S</b>
	62,40%	32,57%	5,03%	0,89%
<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>		<b>Fator de forma da partícula</b>		
<b>minério</b>	<b>carvão</b>	<b>minério</b>	<b>carvão</b>	
4,79	1,37	1,75	1,37	
<b>Raio médio da partícula (micron)</b>				
<b>minério</b>		<b>carvão</b>		
30,7		$53,9 \cdot \left\{ 1 + 0,18 \cdot \exp \left[ -\frac{(T - 923)^2}{2 \times 300^2} \right] \right\}$		
<b>Situações analisadas – Variações e demais parâmetros</b>				
<b>Diâmetro da pelota (mm)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>		<b>%Minério e % Carvão</b>	
10 – 14 – 16 – 18	1300 – 1400 – 1500		85/15 – 80/20 – 75/25	
T= 1500°C; Min.=80%; Carvão= 20%	Diâm. pelota= 18mm; Min= 80%; Carvão= 20%		T= 1500°C; Diâm. pelota= 18mm	

Os autores não referenciaram a tortuosidade, sendo assim, para o presente trabalho será adotado como 1.

## **4. Resultados e análise**

A apresentação e discussão dos resultados estão fundamentadas em três passos, segundo a aplicação do modelo aplicado a autorredução. Primeiramente é realizada uma comparação com a literatura, seguida da comparação com dados os dados experimentais para pelotas homogêneas, a análise dos tempos adimensionais para pelotas mistas e por último é realizado uma avaliação da sensibilidade do modelo, a partir das variações teóricas adotadas.

### **4.1. Cinética de autorredução**

#### **4.1.1. Avaliação com a literatura: pelotas homogêneas**

Primeiramente foram avaliadas as condições listadas na tabela VIII, onde houve variação do diâmetro da pelota e da proporção existente entre o minério e o carvão. As figuras 15 e 16, mostram os resultados obtidos comparando com os resultados apresentados por SUN e LU [26].

Para o primeiro caso onde houve apenas variação no diâmetro das pelotas, manteve-se a simulação na temperatura de 1500 °C, como observado na figura 15.

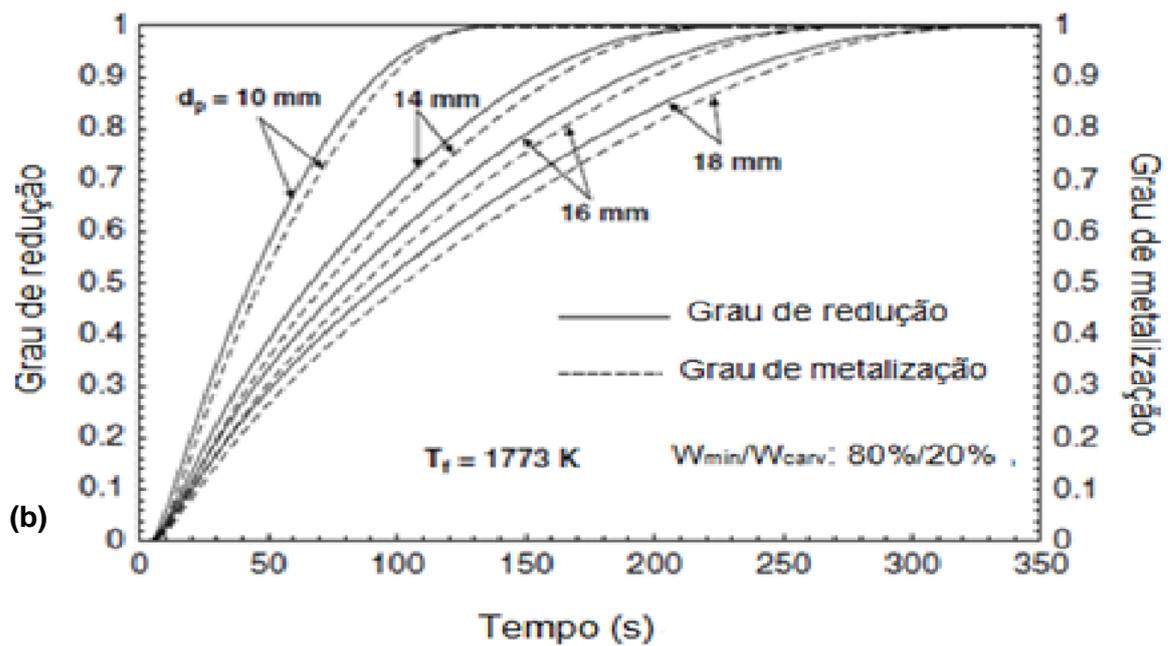
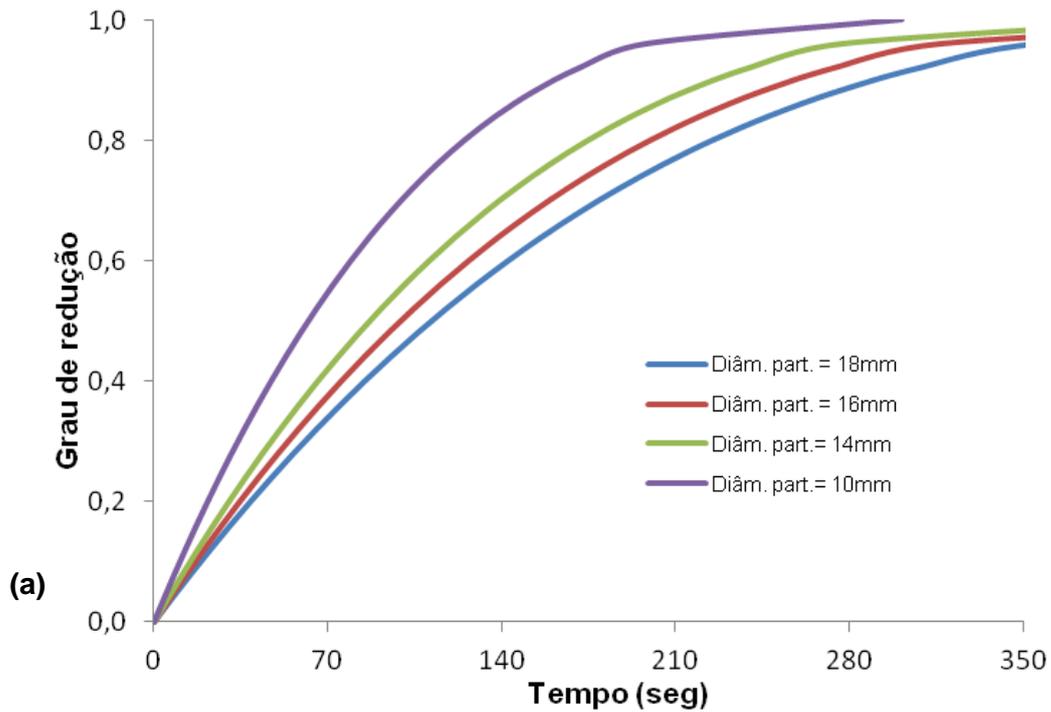


Figura 15. Grau de redução para diferentes diâmetros de pelotas. Em (a) resultados do modelo analítico e (b) resultados da literatura. (Adaptado de [26]).

Ao analisar os resultados gerados pela simulação, os mesmos se mostraram bem próximo dos resultados mostrados por SUN e LU, uma vez que para menores

diâmetros a redução carbotérmica se mostra rápida, devido ao menor caminho para a transferência de calor na partícula.

Para o caso seguinte, levou-se em consideração a diferença na proporção entre o minério e o carvão, como pode ser visualizado a seguir.

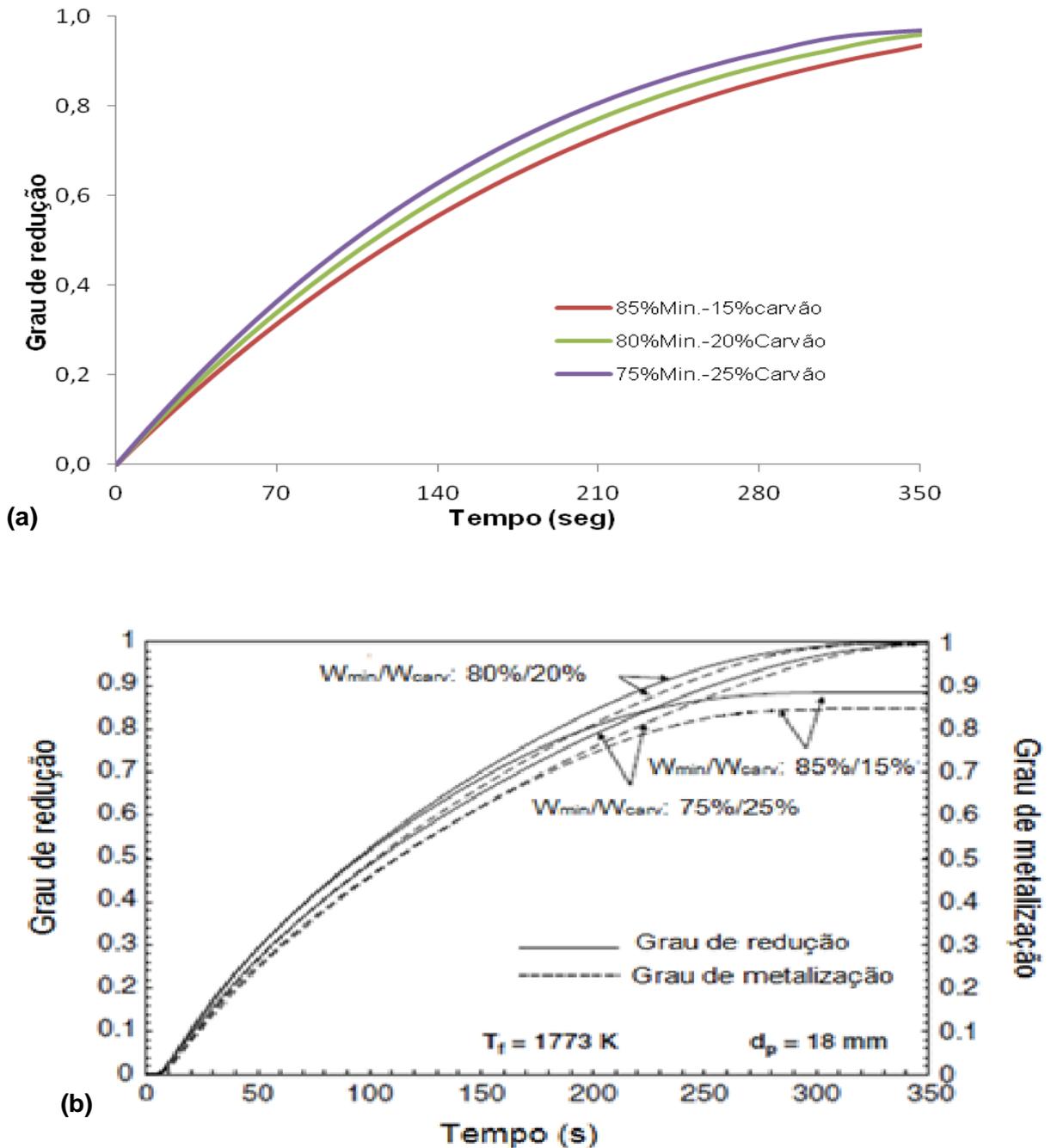


Figura 16. Grau de redução para diferentes proporções de minério e carvão Em (a) resultados do modelo analítico e (b) resultados da literatura. (Adaptado de [26]).

Para o caso em que utilizou-se diferentes proporções de minério e de carvão, o grau de redução obtido pela simulação do modelo adotado mostrou-se compatível com os resultados obtidos na literatura, onde para menores teores de carvão o grau de redução é inferior. Por outro lado, os resultados obtidos pelos autores mostram que para maior teor de carbono o comportamento é inferior àquele mostrado na simulação e isso pode ser explicado pelo caráter altamente endotérmico da reação de Boudouard que é mais favorecida para maiores teores de carbono e consecutivamente pode provocar uma queda local da temperatura, tornando-se mais endotérmica em níveis térmicos mais elevados. Tal consideração não foi levada em conta no modelo proposto, por isso o efeito não é evidenciado.

#### 4.1.2. Avaliação com dados experimentais: pelotas homogêneas

A seguir são mostrados os resultados, experimentais e analíticos, para o ensaio cinético realizado para as amostras do lote X, através das figuras 17 a 20.

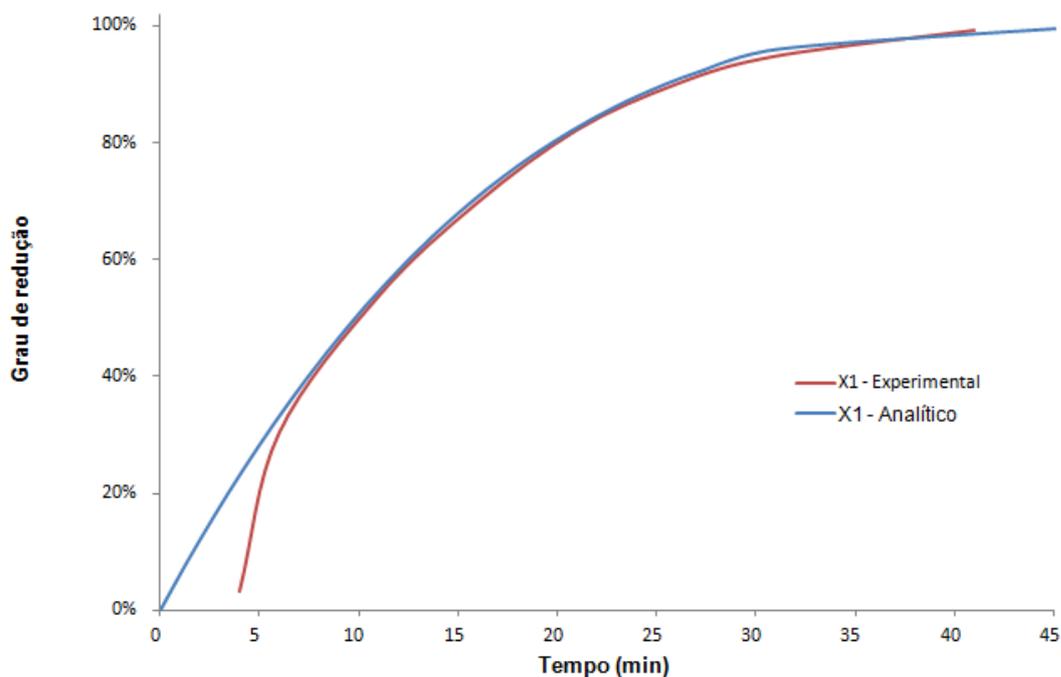


Figura 17. Grau de redução x tempo para pelota X1 (carvão alta fluidez).

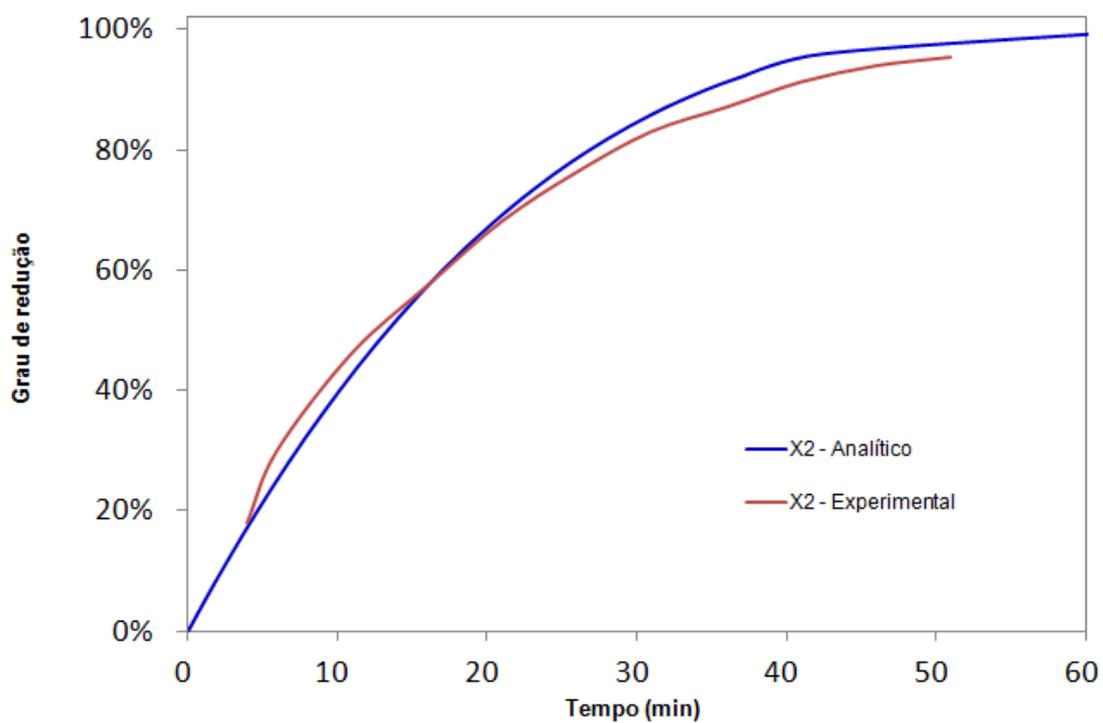


Figura 18. Grau de redução x tempo para pelota X2 (carvão de baixa fluidez)

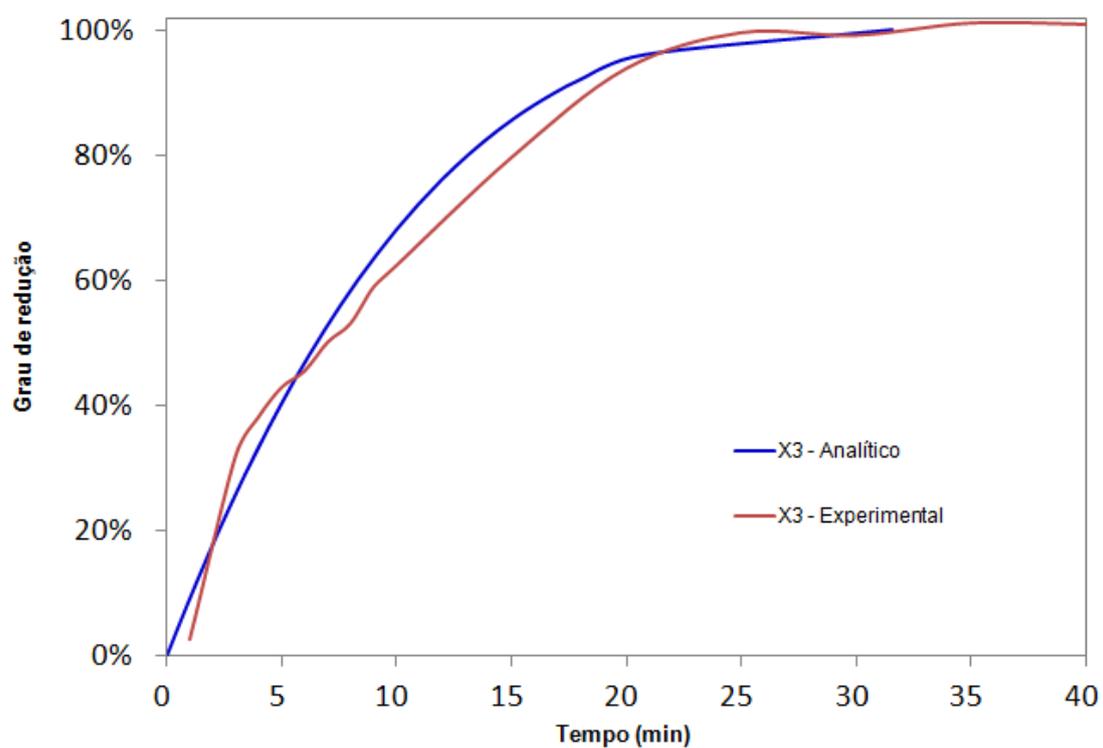


Figura 19. Grau de redução x tempo para pelota X3 (carvão blendado).

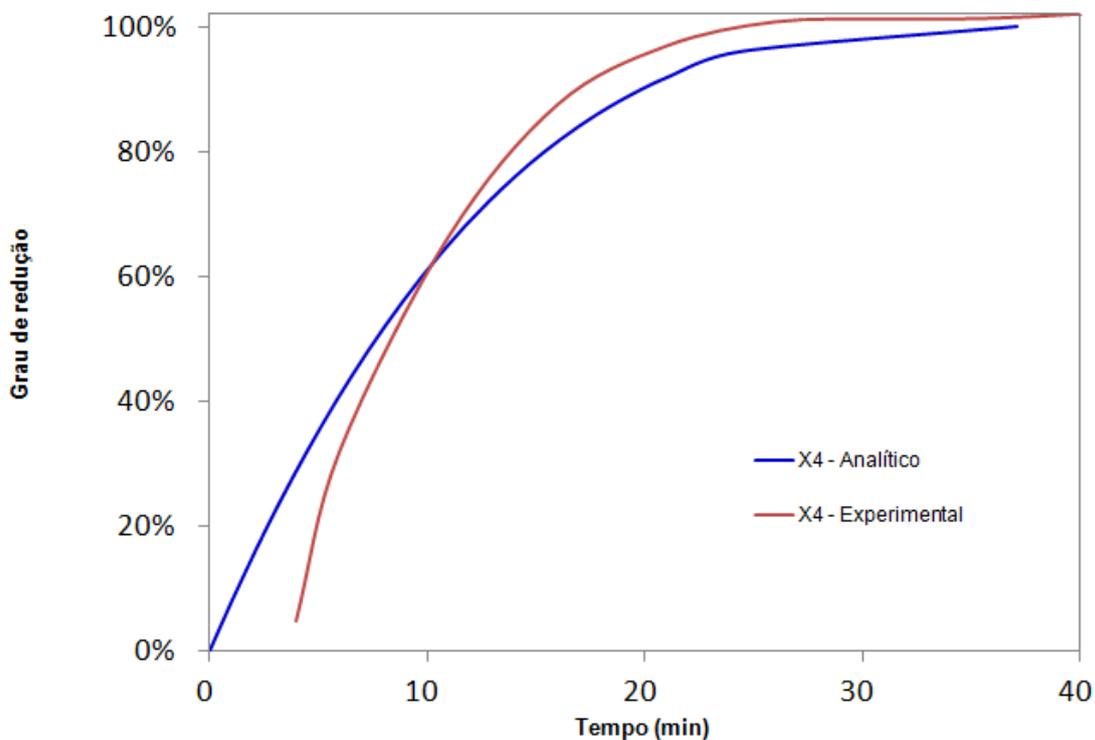


Figura 20. Grau de redução x tempo para pelota X4 (carvão de alta fluidez fino).

Pela análise dos gráficos, percebe-se que as pelotas X1, X2 e X4 tiveram seus pontos bem ajustados aos resultados analíticos, ao passo que a pelota X3, onde a fonte era o carvão blendado, teve seus pontos mais dispersos quando comparado ao resultado analítico. Uma provável causa disso, é que esse carvão é uma mistura coqueificável de diversos outros carvões, por isso esse comportamento mais oscilante.

Nas pelotas X1 e X4, que tem a mesma composição, mesmo tipo de carvão e foram processadas na mesma temperatura, a diferença entre elas é que em X4 todo o carvão foi adicionado à mistura em uma granulometria mais fina, abaixo de 53  $\mu\text{m}$ . Com isso há mais partículas de carvão dispersas ao longo da mistura, que durante os processos atuarão como pontos de geração de CO, facilitando o avanço do processo e tornando – o mais rápido.

### 4.1.3. Pelotas mistas

Em relação às pelotas mistas, foram analisados os tempos adimensionais para as diversas misturas utilizados na avaliação analítica, a fim de estudar o comportamento cinético de cada uma delas. Essa avaliação foi realizada, segundo o modelo proposto no trabalho, e levou em consideração o critério de que para maiores tempos adimensionais a cinética de redução torna-se mais lenta.

A temperatura e o diâmetro da pelota mantiveram-se fixos em 1000 °C e 12mm, respectivamente, e variou-se a proporção entre minério e carvão, o diâmetro da partícula de carvão e a fonte carbonácea. Os resultados são apresentados a seguir, pela figura 21.

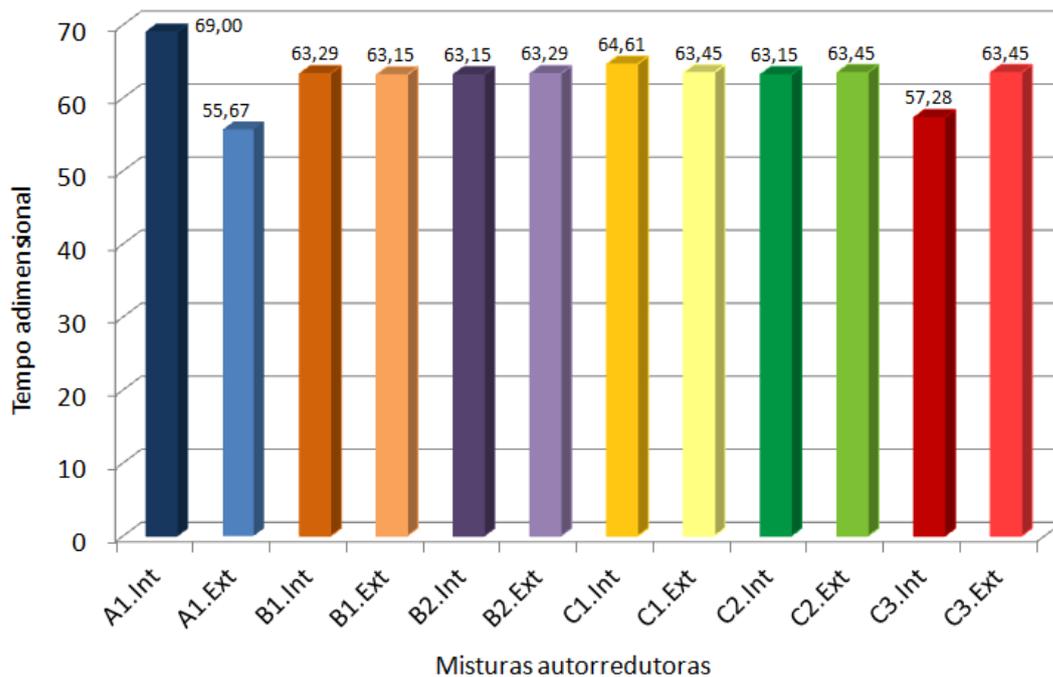


Figura 21. Tempos adimensionais para as diferentes misturas que compõem as pelotas mistas.

Os resultados indicam que o lote A, em que houve variação na proporção de minério e carvão, entre o núcleo e a parte externa, foi o que mais obteve diferença em seu comportamento. Isso pode ser explicado pelo fato da casca externa possuir um

maior teor de carvão, e consecutivamente um maior teor de carbono o que favorece a geração de CO, fazendo com que a cinética seja mais rápida. A amostra C3 mostra um efeito semelhante, uma vez que seu núcleo, composto por carvão vegetal, tem um maior teor de carbono fixo e menor teor de cinza.

Por outro lado, o lote de amostra B, onde houve variação do diâmetro das partículas de carvão, os tempos adimensionais são muito próximos acarretando em um pequeno efeito sobre a cinética. Assim como para os lotes C1 e C2, onde diferentes fontes carbonáceas foram utilizadas, a diferença de composição não foi o bastante para impactar de maneira significativa a cinética.

#### **4.1.4. Avaliação da sensibilidade**

Para a avaliação da sensibilidade, levou-se em consideração as pelotas homogêneas, mantendo fixo a temperatura em 1000 °C, a distribuição granulométrica padrão, o diâmetro da pelota em 12mm e a proporção 80/20 para o minério e carvão, respectivamente. Foram então utilizadas diferentes fontes carbonáceas, segundo estudo de NOLDIN JR., D`ABREU et al [25].

A composição química dos diferentes combustíveis utilizados pode ser visualizado na tabela IX a seguir.

Tabela IX. Composição química dos combustíveis. (Adaptado de [25]).

<b>Combustível</b>	<b>C<sub>fixo</sub></b>	<b>Matérias voláteis</b>	<b>Cinzas</b>	<b>S</b>
Coque Metalúrgico	85,70%	1,80%	12,50%	< 1,00%
Coque Metalúrgico com alto teor de cinza	79,00%	1,10%	19,90%	< 1,00%
Carvão Antracítico	50,00%	14,00%	36,00%	< 3,00%
Coque de Petróleo - Argentina	84,48%	14,52%	1,00%	0,61%
Coque de Petróleo - Brasil	87,00%	12,00%	1,00%	0,7%
Madeira	47,00	52,20	0,80	0

O modelo proposto no trabalho foi utilizado, sendo dividido em duas etapas. A primeira consistiu em fazer a simulação apenas substituindo a fonte carbonácea, mantendo os demais parâmetros fixos, e a segunda etapa levou – se em consideração um fator de contribuição de matéria volátil. O valor utilizado para esse fator foi de 35%, que é a média de redução devido aos voláteis, segundo resultados obtidos por SOHN e FRUEHAN [20-22].

A tabela X mostra a influência no fator de contribuição no caso da utilização e não utilização do fator de matéria volátil.

Tabela X. Influência do fator de contribuição no combustível.

<b>Combustível</b>	<b>Fator de contribuição sem a parcela de matéria volátil</b>	<b>Fator de contribuição com a parcela de 35% de matéria volátil</b>
Coque Metalúrgico	0,8750	0,8633
Coque Metalúrgico com alto teor de cinza	0,8010	0,7938
Carvão Antracítico	0,6400	0,5490
Coque de Petróleo - Argentina	0,9900	0,8956
Coque de Petróleo - Brasil	0,9900	0,9120
Madeira	0,9920	0,6527

Sendo assim, os resultados podem ser analisados através da figura 22.

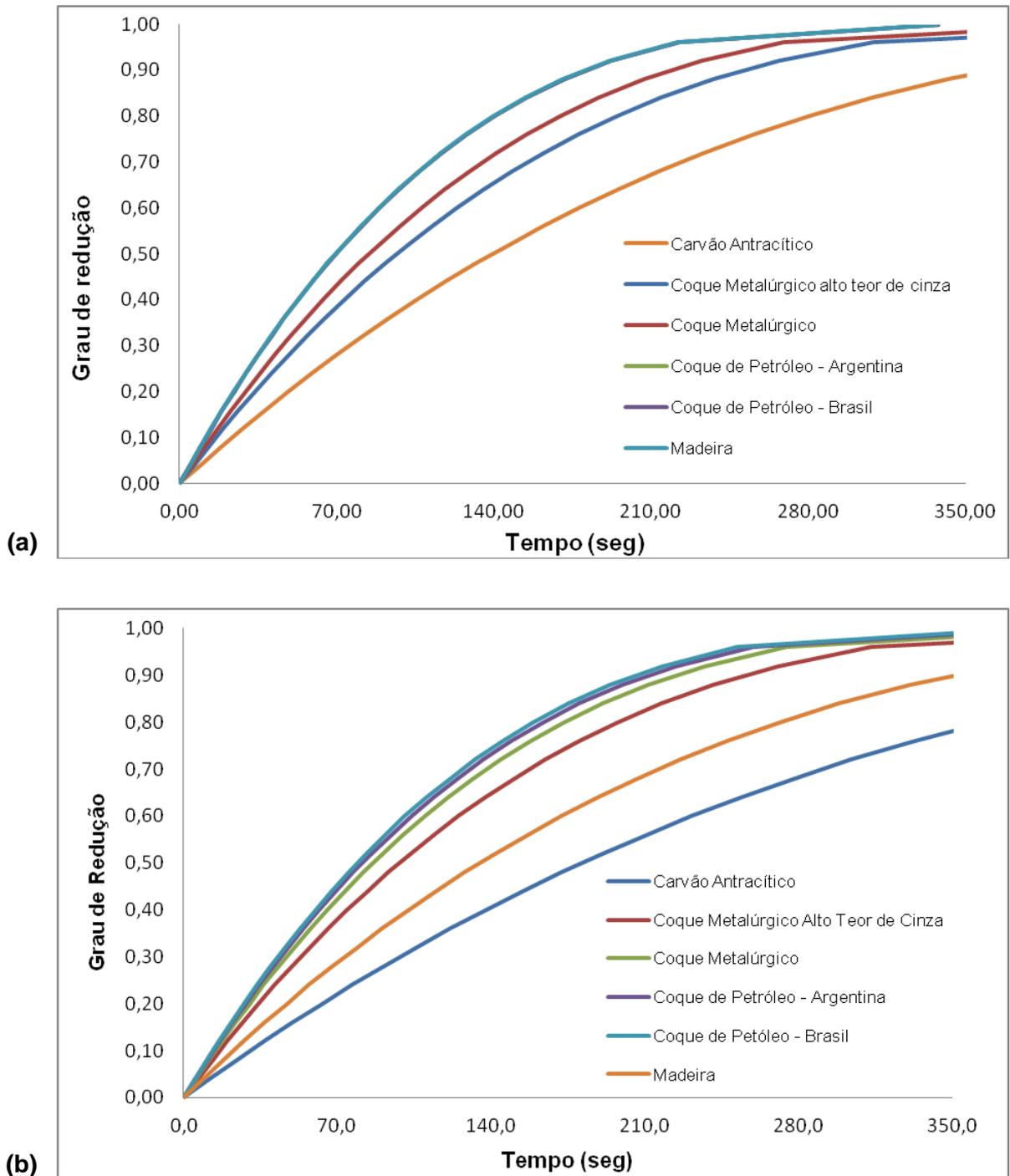


Figura 22. Grau de redução para diferentes fontes carbonáceas, sendo em (a) sem fator de matéria volátil e em (b) com fator de matéria volátil.

Ao analisar os gráficos, percebe – se que no primeiro caso, onde não é levado em consideração os 35% do fator de matéria volátil, o modelo não mostrou – se

sensível para os casos do coque de petróleo brasileiro, do coque de petróleo argentino e da madeira, uma vez que seus fatores de contribuição são aproximadamente iguais.

Por outro lado, quando utiliza – se o fator de matéria volátil, percebe – se que a madeira sofre um grande decréscimo no grau de redução, uma vez que esse combustível possui um grande teor de matéria volátil, diminuindo assim o fator de contribuição e consecutivamente reduzindo a cinética de redução, como pode ser comparado pelas equações (39), (40) e (42).

O coque metalúrgico e o coque metalúrgico com alto teor de cinza apresentaram comportamentos semelhantes em ambos os casos.

E por fim, como pode ser visualizado, o carvão antracítico possui o menor grau de redução em ambos os casos. A explicação para tal fato, consiste no menor teor de carbono fixo, o que significa menor geração de CO e conseqüentemente uma cinética mais lenta. Isso pode ser comparado aos resultados obtidos por SUN e LU [27], como mostrado na figura 16 (b).

## 5. Conclusões

Através do modelo analítico apresentado nesse trabalho, importantes informações puderam ser extraídas sobre o comportamento cinético em aglomerados autorredutores.

Verificou – se que o diâmetro da partícula sólida do aglomerado autorredutor afeta de maneira significativa a cinética de redução, uma vez que o modelo proposto mostra que para menores diâmetros a redução carbotérmica ocorre de forma mais acelerada.

Em uma segunda análise, em relação ao uso de diferentes proporções entre o minério e o carvão, o modelo mostrou – se parcialmente de acordo com a literatura, uma vez que um menor teor de carbono, implica em um menor grau de redução. Para o caso onde tinha – se um maior teor de carbono em que a curva, segundo a literatura, mostrou – se com um grau de redução ligeiramente inferior.

O modelo analítico quando aplicado às pelotas mistas, obteve um comportamento mais expressivo nos lotes A e C3, em que sua casca externa e seu núcleo, respectivamente, possuíam um maior teor de carbono, de forma que em ambos os casos, o tempo adimensional foi menor e consecutivamente a isso, houve uma cinética de redução mais rápida.

Percebeu – se também que o fator de matéria volátil é mais sensível no decréscimo do grau de redução, quando utiliza – se a madeira, uma vez que diminui seu fator de contribuição e conseqüentemente diminui a cinética de redução. Aliado a isso, tem o fato da madeira possuir um menor teor de carbono fixo, o que acarreta a menor geração de CO e tem como consequência uma cinética mais lenta. O mesmo ocorre para o carvão antracítico que possui menor teor de carbono fixo.

Por fim, conclui – se que o modelo experimental e analítico para o caso das pelotas homogêneas encontram – se em acordo, devido a seus resultados concordantes, salvo o caso do carvão blendado que apresentou pontos experimentais um pouco mais dispersos, devido a fonte ser proveniente de uma mistura de carvões coqueificáveis.

## 6. Desenvolvimentos futuros

Alguns aspectos do modelo analítico empregado no presente trabalho merecem atenção especial para desenvolvimentos futuros:

- Realização de testes experimentais de autorredução para as pelotas mistas, buscando dessa forma resultados que visem validar o modelo analítico proposto.
- Estudos aprofundados das contribuições térmicas e associação de um modelo térmico de condução ao modelo da cinética de autorredução.
- Estudos de outras configurações de associações nas pelotas mistas, envolvendo outras fontes carbonáceas, finos reciclados, e diferentes aglomerantes.

## 7. Referências Bibliográficas

- [1] NOLDIN JUNIOR, J.H. **Contribuição ao estudo da cinética de redução de briquetes auto – redutores**. Rio de Janeiro, 2002. Dissertação de mestrado – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.
- [2] SILVA, F.D. **Redução do delta de resistência à compressão entre pelotas produzidas e embarcadas nas usinas de pelotização da VALE – uma análise de causas**. Ouro Preto, 2010. Dissertação de mestrado – Universidade Federal de Ouro Preto.
- [3] DA LUZ, A.B.; SAMPAIO, J.A.; DE ALMEIDA, S.L.M.; **Tratamento de Minérios**. 4 ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004. pp. 613 – 617.
- [4] FRUEHAN, R.J. **The rate of reduction of iron oxides by carbon**. In: METALLURGICAL TRANSACTIONS. Vol. 8 B. Junho, 1977. pp. 279 – 286.
- [5] REIS, W.L.C. **Otimização da reciclagem de resíduos siderúrgicos por redução carbotérmica**. São Carlos, 2008. Dissertação de doutorado – Universidade Federal de São Carlos.
- [6] THURNHOFER, A; et al. In ISIJ INTERNATIONAL. Vol. 45, pp 151 – 157. 2005.
- [7] SILVA, M.J. O lixo que vira aço. In: METALURGIA E MATERIAIS, ABM. Abril, 1999. p. 144 – 148.
- [8] DA SILVA, F.T; **Cinética da Reação de Boudouard**. Apostila siderurgia 1 – UFRJ.
- [9] MARTINS, K.M. **Morfologia do ferro metálico em briquetes auto – redutores**. Rio de Janeiro, 2002. Dissertação de mestrado – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.
- [10] DE BUZIN, P.J.W.K. **Desenvolvimento de Briquetes Autorredutores a partir de Carepas de Processamento Siderúrgico para Utilização em Forno Elétrico a Arco**. Porto Alegre, 2009. Dissertação de mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- [11] UEDA, S., YANAGIYA, K., WATANABE, K., MURAKAMI, T., INOUE, R., ARIYAMA, T. “Reaction Model and Reduction Behavior of Carbon Iron Ore Composite in Blast Furnace”, **ISIJ Internacional**, v.49, n.6, pp. 827-836, 2009.

[12] SUN, S., LU, W. K. "Mathematical Modelling of Reactions in Iron Ore/Coal Composites", **ISIJ Internacional**, v.33, n.10, pp. 1062-1069,1993.

[13] SUN, S., LU, W. K. "A Theoretical Investigation of Kinetics and Mechanisms of Iron Ore Reduction in an Ore/Coal Composite", **ISIJ Internacional**, v.39, n.2, pp. 123-129,1999.

[14] HUANG, B. W., LU, W. K. "Kinetics and Mechanisms of Reactions in Iron Ore/Coal Composites", **ISIJ Internacional**, v.33, n.10, pp. 1055-1061,1993..

[15] NETTO, P.G.Q.; D'ABREU, J.C. **Cinética da redução de pelotas auto – redutoras de minério de ferro e carbono**. Rio de Janeiro, 1991. Dissertação de mestrado – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

[16] DE CARVALHO, R.J.; NETTO, P.G.Q.; D'ABREU, J.C. **Kinetics of reduction of composite pellets containing iron ore and carbon**. Canadian Metallurgical Quarterly, vol.33, Nº 3, 1994. P 217 – 225.

[17] HALDER, S., FRUEHAN, R. J. "Reduction of Iron-Oxide-Carbon Composites: Part I. Estimation of the Rate Constants", **Metallurgical and Materials Transactions B**, v.39B, pp.784-795, 2008.

[18] LI, Q. J., HONG, X. "Non-isothermal kinetic model for reduction of ferrous oxide with hydrogen and carbon monoxide", **Ironmaking and Steelmaking**, v.36, n.1, pp. 24-28,2009.

[19] RAO, Y. K. "The Kinetics of Reduction of Hematite by Carbon", **Metallurgical Transactions**, v.2, pp. 1439-1447, 1971.

[20] SOHN, I., FRUEHAN, R.J.; "The reduction of iron oxides by volatiles in a rotary hearth furnace process: Part I. The role and kinetics of volatile reduction"; *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 36, N. 5, p.605-612, Out. 2005

[21] SOHN, I., FRUEHAN, R.J.; "The reduction of iron oxides by volatiles in a rotary hearth furnace process: Part II. The reduction of iron oxide/carbon composites"; *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 37, N. 2, p.223-229, Abril 2006.

[22] SOHN, I., FRUEHAN, R.J.; **“The reduction of iron oxides by volatiles in a rotary hearth furnace process: Part III. The simulator of volatile reduction in a multi-layer rotary hearth furnace process”**; *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 37, N. 2, p. 231-238, Abril 2006.

[23] SAH, R., DUTTA, S.K.; **“Kinetic Studies of Iron Ore–Coal Composite Pellet Reduction by TG–DTA”**; *Transactions of the Indian Institute of Metals*, v. 64, N. 6, p.583-591, Abril-2011.

[24] NOLDIN Jr., J.H., BENTES, M.A.G., D’ABREU, J.C., ROSSI, L.A., LEITE, A.B.; **“Recycling of CST by-products by Tecnored ironmaking”**; *2<sup>nd</sup> International Meeting on Ironmaking*, 12 a 15 de setembro, Vitória – ES, Brasil, 2004.

[25] NOLDIN Jr., J.H., CONTRUCCI, M.A., D’ABREU, J.C.; **“Tecnored Process – High potential in using different kinds of solid fuels”**; *Materials Research*, v. 8, N. 4, p.447-551, 2005.

[26] SUN, K., LU, W.K.; **“Mathematical modeling of the kinetics of carbothermic reduction of iron oxides in ore – coal composite pellets.”** *Metallurgical and Materials Transactions. B*, V. 40, N.1, p. 91-101, Fev 2009.

[27] CASTRO, J.A.; **“A Multi-Dimensional Transient Mathematical Model of blast Furnace based on Multi-fluid Model”**; Tese de Doutorado; Tohoku University, Japan, 2001.