



Universidade Federal
do Rio de Janeiro

Escola Politécnica

ESTUDO DA AUTORREDUÇÃO DE ÓXIDOS DE FERRO USANDO DIFERENTES FONTES CARBONÁCEAS.

Carla Nazareth Mendes Melo

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
Fevereiro de 2014

ESTUDO DA AUTORREDUÇÃO DE OXIDOS DE FERRO USANDO
DIFERENTES FONTES CARBONACEAS

Carla Nazareth Mendes Melo

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 Mattos Araújo, D.Sc-Orientadora
PEMM/Escola Politécnica/UFRJ



Prof. Ericksson Rocha e Almendra, D.Sc
PEMM/Escola Politécnica/UFRJ



Elisa Pinto Rocha, M.Sc
PPGEM/UFF

Melo, Carla Nazareth Mendes

Estudo da Autorredução dos Óxidos de Ferro usando diferentes fontes carbonáceas. / Carla Nazareth Mendes Melo – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2014.

IX, 41, p.: i1. ; 29,7 cm.

Orientadora: Giselle de Mattos Araújo

Projeto de Graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Engenharia Metalúrgica, 2014.

Referências Bibliográficas: p 40-41.

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 Autorredução dos óxidos de Ferro usando diferentes fontes carbonáceas: Modelamento Analítico e Avaliações Associadas.

Agradecimentos

Primeiramente a Deus por ter guiado meus passos nessa trajetória.

Aos meus pais, Solange Mendes e Carlos Alberto Melo, por acreditarem em mim e me apoiarem por todos esses anos de graduação.

Ao meu noivo, Antonio Pedro de Souza Marques Barros, por me apoiar nos últimos anos.

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.

Ao professor Luis Marcelo Tavares e à equipe do LTM pela colaboração na realização deste trabalho, bem como à doutoranda Flávia Vitoretti e ao professor José Adilson de Castro, do PPGEM/UFF de Volta Redonda pela colaboração nesta pesquisa em especial na realização dos ensaios.

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 usando diferentes fontes carbonáceas.

Carla Nazareth Mendes Melo

Fevereiro / 2014

Orientadora: Giselle de Mattos Araújo

Curso: Engenharia Metalúrgica

Nos últimos anos, diversos estudos têm sido desenvolvidos com o objetivo de tornar a produção de aço um processo economicamente viável associado à adequação a legislação ambiental vigente. Com isso, a autorredução, por utilizar finos de material carbonáceo que não são adequados ao processamento em AF ganham a possibilidade ampliarem suas potencialidades de uso.

Dessa maneira, o presente trabalho foi realizado com o objetivo de avaliar diferentes tipos e granulometrias dos carvões utilizados em autorredução, com a finalidade de otimizar o processo.

Para tal foram realizados testes termogravimétricos em misturas autorredutoras com teor fixo de C porém contendo carvões diversos, onde as mesmas foram avaliadas sob um perfil não-isotérmico e a taxa constante, baseado em outras experiências e em dados de literatura.

Por fim, após análise dos resultados, pode-se identificar que os tipos de carvões e diferentes faixas granulométricas utilizadas exerceram diferença na cinética da autorredução das misturas avaliadas.

Palavras – chaves: misturas autorredutoras, carvões, 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 using different carbonaceous sources.

Carla Nazareth Mendes Melo

February / 2014

Advisor: Giselle de Mattos Araújo

Course: Metallurgical Engineering

In recent years, several studies have been developed with the goal of making steel production an economically viable process associated with adaptation to environmental regulations. With this, self-reduction agglomerates by using fine carbonaceous material are not suitable for processing AF gain the opportunity to broaden their potential uses.

Thus, the present study was to evaluate different types and particle sizes of coal used in self reduction, in order to optimize the process.

To this, thermogravimetric tests were performed on mixtures self-reduction fixed carbon content but containing different carbons, where the same were evaluated under a non- isothermal and steady rate profile based on experience and other data in the literature.

Finally, after analyzing the results, we can identify the different types of coals and particle sizes used exerted self-reduction was difference in kinetics of the mixtures evaluated.

Key-words: self – reducing agglomerates, coals, Kinetics.

Sumário

	Página
1.Introdução	1
2.Revisão Bibliográfica	2
2.1. Processos de Obtenção do aço.....	2
2.2. Sistema Ferro – Oxigênio	4
2.3. Redução dos Óxidos de Ferro	4
2.4. Reação de Boudouard	5
2.5.Cinética da Redução.....	7
2.6. Modelo do Núcleo Não Reagido	8
2.7. Autorredução- Aglomerados Autorredutores	10
2.8. Autorredução- Processo TecnoRed.....	11
2.9. Revisão da Literatura.....	12
3. Desenvolvimento.....	18
3.1. Introdução.....	18
3.2. Testes Experimentais.....	24
3.2.1. Materiais	24
3.2.2. Ensaio Experimental.....	30
4. Resultados e Discussão.....	31
4.1. Desempenho em Autorredução.....	31
5.Conclusão.....	39
6.Referências Bibliográficas.....	40

Lista de Figuras

	Página
Figura 1. Fluxograma de uma Usina Siderúrgica [2].....	3
Figura 2. Curvas do Equilíbrio de Boudouard.....	6
Figura 3. Etapas da Autorredução.....	7
Figura 4. Representação das regiões reagidas e não–reagidas em uma partícula de hematita.....	9
Figura 5. Aglomerado autorredutor.....	10
Figura 6. Forno Tecnored.....	12
Figura 7. Efeito sobre a evolução da redução para diferentes parâmetros.(Adaptado de [8]).....	13
Figura 8. – Condutividade térmica em função da temperatura [9].....	14
Figura 9.–Curvas de fração reduzida x tempo encontradas em bibliografias e suas respectivas condições. (Adaptado de [13]).....	16
Figura 10. – Efeitos sobre a resistência à compressão a frio[14].....	18
Figura 11(a).– Efeitos da temperatura e do tipo de pelota sobre a redução[16].....	19
Figura 11(b). – Efeitos do fluxo gasoso (gás inerte) sobre a redução [16].....	19
Figura 11(c). – Efeitos do gás adotado como atmosfera sobre a redução [16]..	20
Figura 12(a)- Dados para <i>Pellet I</i> . [16].....	21
Figura 12(b)- Dados para <i>Pellet b-13</i> . [16].....	21
Figura 13(a)- Dados para <i>Pellet I</i> . [16].....	22
Figura 13(b)- Dados para <i>Pellet b-13</i> . [16].....	22
Figura 14. Materiais utilizados.....	26
Figura 15. Análise Termogravimétrica.....	30
Figura 16. Gráfico comparativo.....	32
Figura 17. Resultados encontrados para fração reagida, constante cinética e fluxo de calor, para as amostras A1 e A2.....	33
Figura 18. Resultados encontrados para fração reagida, constante cinética e fluxo de calor, para a amostra B1.....	34
Figura 19. Resultados encontrados para fração reagida, constante cinética e fluxo de calor, para as amostras C1 e C2.....	35
Figura 20. Resultados encontrados para fração reagida, constante cinética e fluxo de calor, para as amostras D1 e D2.....	37

Lista de Tabelas

Página

Tabela1- Parâmetros cinéticos [16].....	22
Tabela 2- Composição Química do Pellet Feed.....	24
Tabela 3- Granulometria do Pellet Feed.....	24
Tabela 4- Composição Química dos Carvões Minerais.....	25
Tabela 5- Composição Química do Carvão vegetal.....	26

1. Introdução

O aço é a liga metálica de maior destaque na atualidade, e sua produção tem se desenvolvido para acompanhar as tendências do mercado devido a sua importância econômica e tecnologia.

Com o minério de ferro como principal matéria prima, a liga ferro-carbono apresenta teores de carbono de 0,008% a 2,11% e se encontra presente em diversos setores, tais como construção civil, indústria automobilística, eletrodomésticos e de máquinas e equipamentos.

Nas últimas décadas, novas tecnologias buscam aliar eficiência energética, melhor uso de recursos naturais, maior vida útil dos equipamentos e respeito as questões ambientais.

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.

Durante o processo redução é importante levar em consideração parâmetros como temperatura, tipos de fontes ferríferas e carbonáceas e tipos de matérias- prima envolvidas, pois os mesmos irão determinar a forma com que o processo evolui e consequentemente pode ser otimizado.

Diante deste cenário, o presente trabalho tem como finalidade avaliar a cinética de redução de diferentes aglomerados autorredutores, variando tipo e granulometria do carvão, identificando misturas ideais em condições não-isotérmicas e de atmosfera neutra para o processamento.

Tem como metodologia a determinação das curvas da cinética de redução, além das constantes cinéticas e fluxos térmicos, a partir de resultados experimentais de termogravimetria. A proposição de múltiplas misturas autorredutoras com variação de tipo de carvão e granulometria permitirão a avaliação de condições variadas.

2. Revisão Bibliográfica

Serão abordados a seguir conceitos básicos que servirão de base para a metodologia e desenvolvimento da presente pesquisa.

2.1. Processos de Obtenção do Aço

Os processos de obtenção do aço se dividem basicamente em duas rotas relativas às formas pelas quais o minério de ferro é reduzido: a redução indireta e a redução direta. No caso da redução indireta, as temperaturas elevadas levam à fusão da carga metálica e a obtenção de ferro-gusa líquido que, devido ao seu elevado teor de carbono (em torno de 4%), necessita passar por uma etapa posterior de refino para adequação à composição química do aço e para remoção de impurezas como enxofre, silício e fósforo oriundos do coque e do minério de ferro e que são incorporados ao ferro-gusa por causa das condições termodinâmicas no interior do alto-forno. Nesse contexto, o conceito de redução carbotérmica se enquadra e é definido como a redução química de um mineral com o emprego de monóxido de carbono (CO), oriundo de uma substância carbonácea, geralmente nas formas de coque e carvão vegetal para a produção de um metal [1].

Por sua vez, nos processos de redução direta, as menores temperaturas empregadas impedem a fusão da carga e o produto obtido é sólido, o ferro-esponja ou *Direct Reduced Iron* (DRI), que é usualmente empregado em fornos elétricos em usinas semi-integradas. A redução dos óxidos ocorre na fase sólida mediante uma atmosfera redutora formada pelo monóxido de carbono ou por uma mistura contendo CO e hidrogênio (H₂). Esse processo se utiliza de carvões não-coqueificáveis ou gás natural para prover os agentes redutores ao processo.

As usinas siderúrgicas são normalmente classificadas em usinas integradas e usinas semi-integradas. O processo em uma usina integrada é dividido em três etapas:

1) Redução: nessa etapa se enquadram as unidades de aglomeração do minério de ferro (Sinterização), obtenção do coque metalúrgico (Coqueria) e obtenção do ferro-gusa (Alto-Forno).

2) Refino: onde é realizado o refino do ferro-gusa para ajuste de sua composição para obtenção do aço. Em geral, o refino é feito em conversores LD.

3) Laminação: é a etapa final do processo e onde se realiza a solidificação do aço líquido proveniente do refino, no processo denominado lingotamento contínuo acompanhado de conformação mecânica para obtenção do produto final da siderúrgica.

O processo em usinas semi-integradas se divide em duas etapas:

1) Refino: nessa etapa, sucata, ferro-gusa e ferro-esponja são fundidos e refinados em fornos elétricos a arco (FEA).

2) Laminação.

Na figura á seguir estão representadas as rotas de produção de aço mencionadas anteriormente.

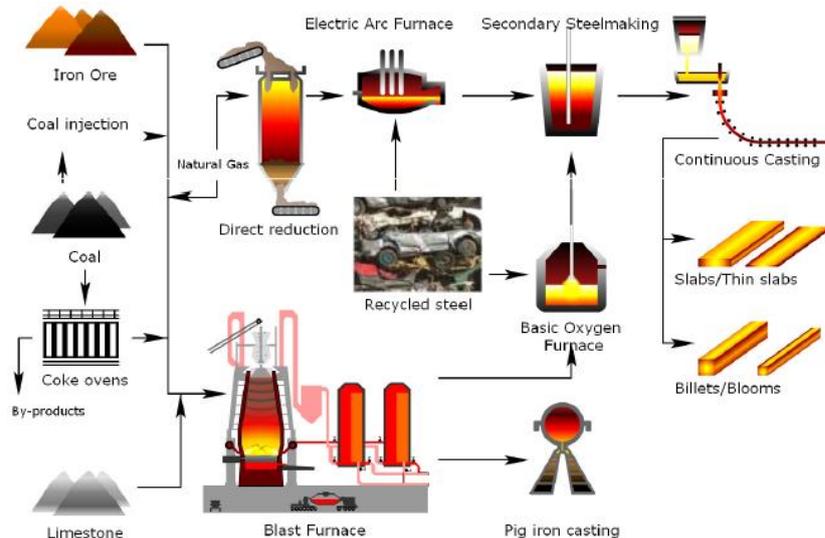


Figura 2. Fluxograma de uma Usina Siderúrgica [2].

2.2. Sistema Ferro – Oxigênio

Ao se combinar com o oxigênio o ferro pode formar os óxidos de hematita, magnetita e wüstita.

A hematita (Fe_2O_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 (Fe_3O_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 FeO em temperatura ambiente, em um estado metaestável, pode ser atribuída a um resfriamento brusco.

2.3. Redução dos Óxidos de Ferro

O conceito de redução aplicado em siderurgia está associado à remoção gradual do oxigênio inicial da matéria-prima que contém o ferro. Assim, define-se o grau de redução, em muitos casos, como o grau de remoção de oxigênio verificado no processo, podendo ser expresso pela razão entre a quantidade de oxigênio removida e a quantidade inicial.

A reação apresentada abaixo é um exemplo de redução de um óxido de ferro.



Nessa reação, a hematita é reduzida pelo monóxido de carbono (CO) e obtém-se ferro metálico e dióxido de carbono (CO_2) como produtos.

De forma equivalente, o conceito de redução pode ser entendido como a transferência de elétrons entre as espécies envolvidas na reação. Nesse sentido, o agente redutor é a espécie responsável por doar elétrons e promover a redução da outra espécie. Por sua vez, a espécie que recebe elétrons leva à oxidação da espécie que doou, sendo denominada agente oxidante. Na reação (1), o CO é o agente redutor e a hematita é o agente oxidante. A evolução da transferência de elétrons entre eles é verificada pelas variações resultantes em seus números de oxidação.

2.4. Reação de Boudouard

A reação a seguir:



É conhecida como reação de Boudouard e apresenta fundamental importância no estudo da redução dos óxidos de ferro.

O valor de ΔG^0 para essa reação é obtido por meio de uma tabela termoquímica [3] e é dado por:

$$\Delta G^0 = 166560 - 171,0T \text{ (J/mol.K)} \quad (3)$$

A partir da expressão acima é possível obter a evolução do ΔG^0 em função da temperatura para a reação de Boudouard.

Onde o valor da constante de equilíbrio da reação é dado pela razão entre as pressões parciais das espécies gasosas, ou seja,

$$K = (pCO)^2 / (pCO_2) \quad (4)$$

Na reação de Boudouard um mol de CO_2 produz dois moles de CO à pressão constante, o que leva a um aumento na pressão total do sistema. No equilíbrio, o aumento da pressão, gera como resposta do sistema um alívio da pressão,

favorecendo a reação de decomposição do CO em CO₂ e C. A manutenção da mesma relação CO/CO₂ acarretaria do aumento da temperatura [4].

No diagrama a seguir, que representa as curvas de equilíbrio de Boudouard em função do percentual de CO e da temperatura, pode ser observado que o aumento da pressão total provoca o deslocamento da curva de Boudouard para a esquerda. E, para a região posicionada à esquerda da curva de Boudouard, o dióxido de carbono é mais estável em menores temperaturas. Nesse caso, a reação que ocorre no sentido inverso ao da reação (2) é predominante termodinamicamente, isto é, há tendência de decomposição do monóxido de carbono em carbono e CO₂.

Já para a região localizada à direita da curva de Boudouard, pode ser observado que a predominância termodinâmica é de formação de CO a partir da reação entre carbono e CO₂ (gaseificação do carbono) em maiores temperaturas. Como a reação de gaseificação do carbono é endotérmica, ela é favorecida em maiores temperaturas, em concordância com o princípio de Le Chatelier. Assim sendo, para temperaturas acima de 1000°C, a composição da atmosfera é de praticamente 100% de CO.

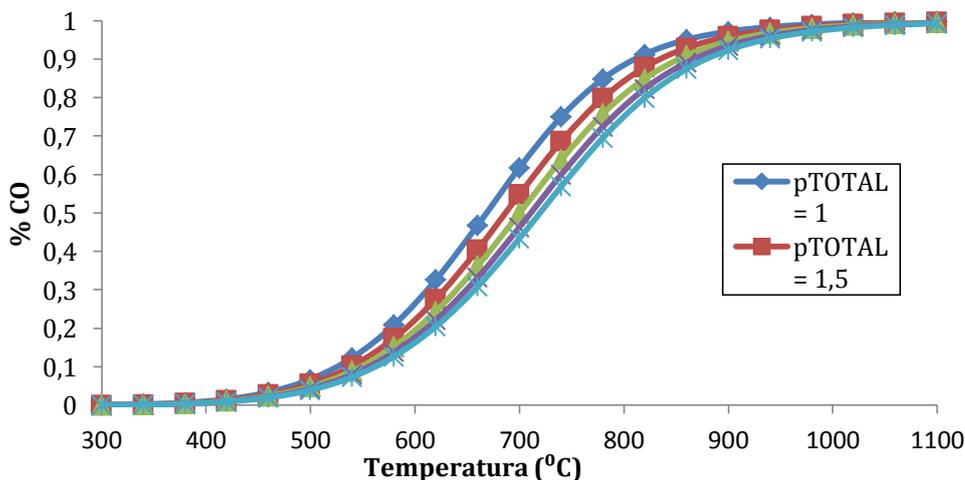


Figura 2. Curvas do Equilíbrio de Boudouard.

2.5. Cinética da Reação

Como observado, 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_2 para a superfície externa das partículas. As temperaturas limites entre estes regimes irão depender também 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 [2].

As etapas principais de redução dos óxidos de ferro por um redutor gasoso são as seguintes [5].

- 1) Transporte de CO através dos micro poros da camada de Fe metálico;
- 2) Reação química de redução;
- 3) Difusão de CO_2 através dos micro poros da camada de Fe metálico;
- 4) Transporte de CO_2 pelo gás nos poros da mistura;
- 5) Reação de Boudouard;
- 6) Desorção de CO da superfície do C ;
- 7) Redução direta sólido – sólido;

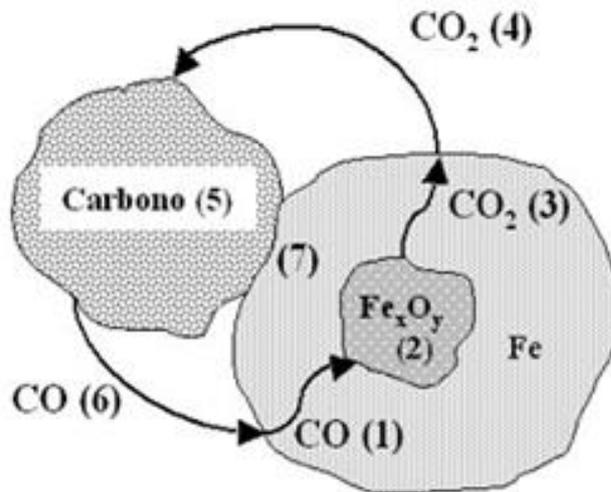


Figura 3. Etapas da Autorredução.

Temos como principais variáveis na redução de minérios de ferro por redutor gasoso: 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 por meio dos produtos da redução [2].

2.6. Modelo do Núcleo Não Reagido

Na presente pesquisa o modelo de cinética abordado 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.

A figura a seguir esquematiza o modelo do Núcleo Não Reagido:

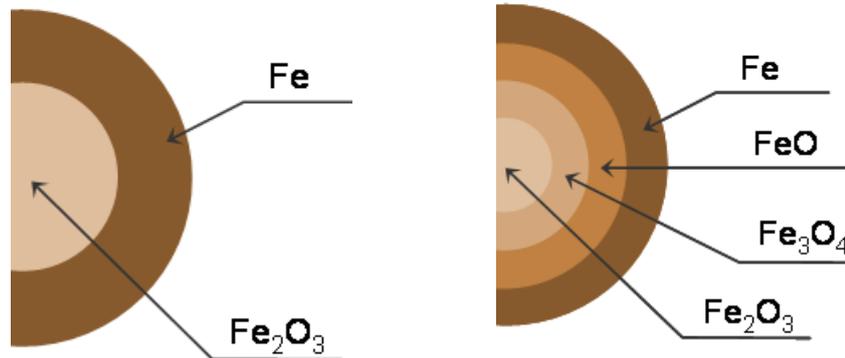


Figura 4. Representação das regiões reagidas e não – reagidas em uma partícula de hematita, em (a) para o modelo de uma interface e em (b) para o modelo de três interfaces.

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:

Estágio 1: Difusão do reagente gasoso até a superfície do sólido reagente.

Estágio 2: Penetração e difusão do gás através da camada sólida reagida até a superfície do núcleo que não reagiu.

Estágio 3: Reação química na interface de separação entre as regiões reagida e não reagida.

Estágio 4: Difusão do produto gasoso através da massa reagida até a superfície externa do sólido

Estágio 5: Difusão do produto gasoso de volta à massa gasosa em fluxo.

2.7. Autorredução- Aglomerados Autorredutores

O processo de autorredução pode ser compreendido por meio da obtenção de aglomerados contendo óxidos metálicos, no qual um material com dado teor fixo de carbono, que se configura como agente redutor do processo encontra-se misturado com os óxidos a serem reduzidos. A mistura, quando submetida às condições apropriadas de atmosfera e de temperatura, é reduzida a fim de se obter ferro metálico. Além disso, acrescenta-se uma substância aglomerante para garantir a coesão da mistura [6].

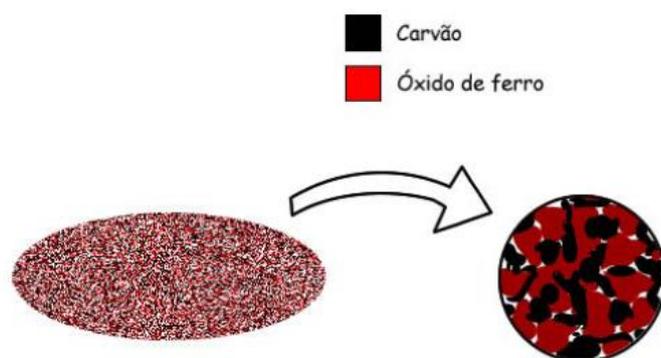


Figura 5. Aglomerado autorredutor.

Na sequência temos algumas características dos aglomerados autorredutores:

1. São constituídos de finos de minério e de carvão, o que possibilita o aproveitamento de resíduos de baixa granulometria resultantes do processamento nas plantas tradicionais de produção de aço.

2. A grande área superficial que se verifica nesses aglomerados é extremamente favorável à cinética da redução.

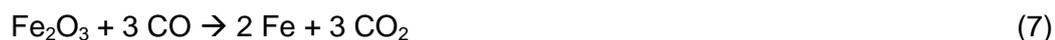
3. Como os gases são gerados no interior do aglomerado, a etapa cinética de difusão desses gases do ambiente externo para o interior é minimizada.

4. A atmosfera é composta basicamente de CO e CO₂, o que indica uma pressão parcial do gás redutor no sistema maior.

Por uma abordagem simples, a autorredução 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 são consideradas como sendo do tipo sólido-sólido, ou seja, entre o ferro e o carbono e uma sequência de reações gás – sólido.



2.8. Autorredução- Processo TecnoRed

Atualmente algumas técnicas que utilizam fornos de cuba estão disponíveis 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.

Durante o processo são utilizados aglomerados autorredutores de cura á frio para aumentar a resistência mecânica, que como já foi abordado anteriormente, são obtidos á partir de finos de minério e finos de material carbonáceo (carvão mineral, coque verde de petróleo, carvão vegetal) e que passam por um processo de briquetagem ou pelletização. Esse processo se apresenta como uma alternativa para a produção de ferro-gusa sem a utilização de coque metalúrgico característico das plantas siderúrgicas tradicionais [7].

O processo de redução por TecnoRed é dado em contracorrente. Sua alimentação, constituída de pelotas ou de briquetes autorredutores, é realizada pela região superior do reator, ao mesmo tempo em que o carvão não coqueificável é responsável por fornecer o aporte de calor e o gás redutor necessário ao processo. Como o processamento da carga metálica se dá em uma única etapa, os custos de operação e manutenção são bastante minimizados.

A figura á seguir esquematiza o Processo TecnoRed para fusão redutora.

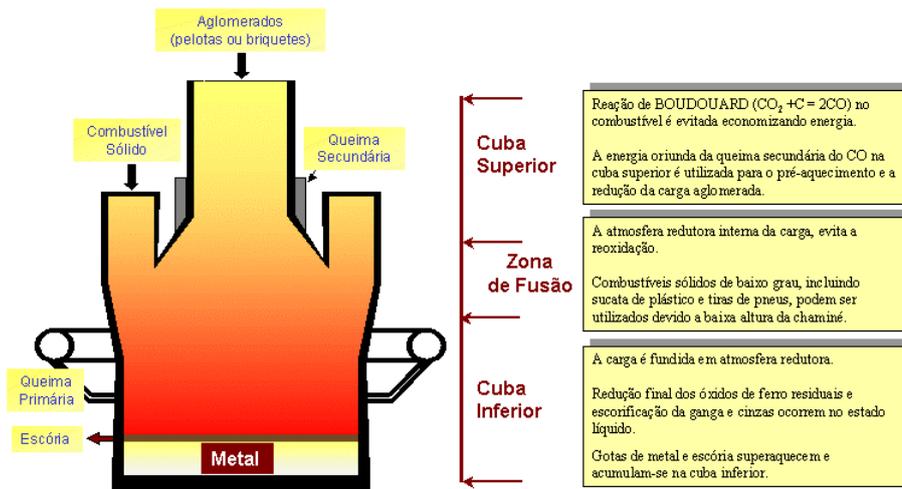


Figura 6. Forno TecnoRed

2.9. Revisão da Literatura

Ao longo dos anos, o estudo da cinética de redução do óxido de ferro tem sido objeto de estudo da comunidade científica. Para tal, foram desenvolvidos diversos modelos matemáticos e experimentais com o objetivo de aprimorar mecanismos, processos e materiais referentes a cinética da autorredução.

RAO[8] teve como objetivo de estudo a cinética de redução da hematita pelo carbono. Em sua pesquisa foram avaliados os efeitos da temperatura, tamanho de partícula de carbono e a razão hematita/carbono na 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.

Durante a avaliação dos resultados o autor constatou que:

- Quanto maior a temperatura aplicada a redução ocorria mais depressa, quando era mantida a proporção de hematita/carvão e o tamanho da partícula.

- Partículas mais finas de carbono proporcionaram reações de redução mais rápidas.
- Maiores quantidades de carbono acarretaram em uma cinética de redução mais rápida.

Os resultados avaliados por RAO podem ser observados á seguir:

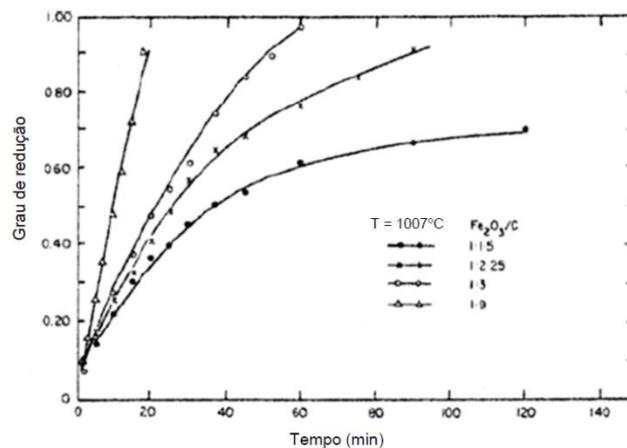


Figura 7. Efeito sobre a evolução da redução: (a) para diferentes tamanhos de partícula, (b) para diferentes temperaturas e (c) para diferentes frações Fe_3O_2/C (Adaptado de [8]).

AKIYAMA e COLABORADORES [9] tiveram como objetivo de pesquisa o efeito das características das matérias primas ferríferas sobre sua condutividade térmica.

Durante as análises foram avaliados os diversos estágios de oxidação do ferro, tanto em amostras densas como em aglomerados porosos. Para tal foi utilizada a técnica de medição por *flash laser* e então verificados parâmetros como porosidade, temperatura e umidade.

Durante a avaliação dos resultados o autor constatou que:

- Amostras mais densas apresentam maior condutividade que amostras aglomeradas, efeito relativo a presença de poros nessa última.
- Também foi observado que o ferro metálico apresenta a maior condutividade térmica, enquanto a wustita apresenta um comportamento inferior e aproximadamente constante em função da temperatura, tal efeito se deve às imperfeições da rede cristalina do referido óxido.

- Outro importante resultado foi a diferença de comportamento mediante diferentes atmosferas gasosas.

Os resultados avaliados pelos pesquisadores podem ser vistos á seguir:

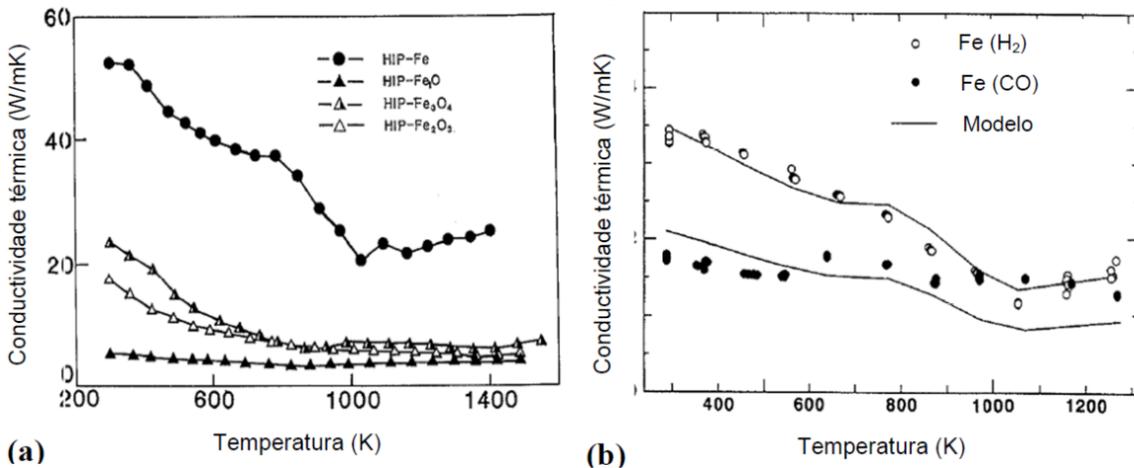


Figura 8. – Condutividade térmica em função da temperatura: (a) em amostras densas de diferentes graus de oxidação (HIP – *Hot Isostatic Pressing*); (b) sob diferentes atmosferas gasosas. (Adaptado de [9]).

NOLDIN JR., D`ABREU [10, 11] estudaram o uso de diferentes tipos de combustíveis sólidos, como possuindo um grande potencial em processos TECNORED.

Por meio desse 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.

Ao fim da pesquisa os autores concluíram que o processo TECNORED possui uma boa flexibilidade técnica – econômica, onde o uso de combustíveis sólidos alternativos como coque de petróleo e coque com alto teor de cinzas tem sido extensivamente utilizados em plantas pilotos.

O estudo também garantiu que seria 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.

SAH e DUTTA [12] em sua pesquisa puderam avaliar o comportamento de dois diferentes carvões comerciais em misturas autorredutoras.

Durante a prática as misturas autorredutoras foram submetidas a testes de redução em condições não-isotérmicas sob atmosfera inerte de argônio e ainda foram aquecidas a partir da temperatura ambiente até aproximadamente 1100 °C, com taxas de 10 °C/min.

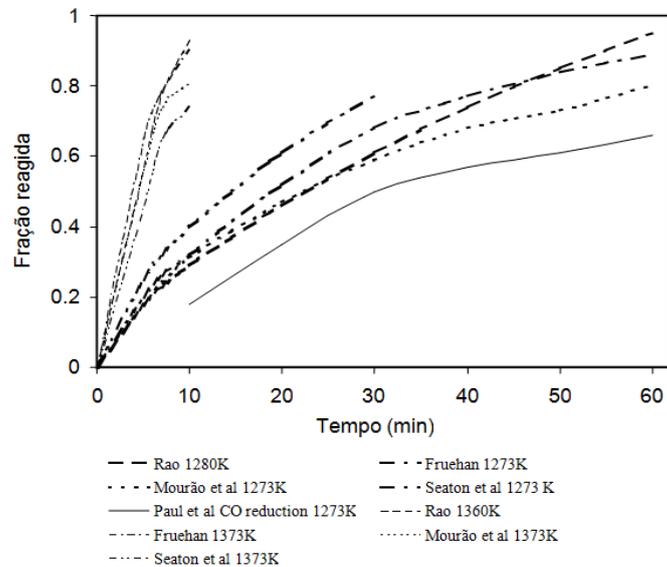
Com os resultados avaliados, os autores concluíram que:

- 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 H₂).
- A redução foi favorecida para maiores porosidades, uma vez que existem mais interfaces para a reação sólido-gás no interior da pelota.

MOURAO e TAKANO [13, 14] tiveram importância no estudo da autorredução, onde realizaram amplo estudo de revisão bibliográfica. Durante a revisão foram abordados os fundamentos das reações e fenômenos envolvidos, a cinética, processos industriais, comportamento mecânico e uso de aglomerantes. Através do estudo ficou evidenciado pelos autores que:

- O fenômeno de redução era favorecido em temperaturas acima de 1200°C, onde a reação era mais rápida e mais sensível às condições de trocas térmicas.
- Já para temperaturas mais baixas a gaseificação do carbono se torna mais relevante, assim como mais impactante as diversas características do redutor (quantidade, granulometria e tipo da fonte de carbono).

Os resultados observados pelos autores podem ser observados á seguir:



Autor	Fonte de Fe	Fonte de C	Amostra
Rao (1971)	Hematita em grau reagente – escala submicrom.	Carbono amorfo – abaixo de 50 microns.	Pelotas de aproximad. 1g.
Fruehan (1977)	FeO sintético – abaixo de 74 microns.	Carvão vegetal de coco – abaixo de 74 microns.	1g de mistura em cadinho.
Seaton et.al. (1983)	Concentrado de magnetita	Finos de carvão betuminoso.	Pelotas de 14 mm de diâmetro com CaO e sílica como aglomerante.
Mourão e Capocchi (1996)	Minério hematítico – abaixo de 44 microns.	Carvão vegetal desvolatilizado – abaixo de 44 microns.	Pelotas de 16 mm de diâmetro.
Paul e Mukherjee (1992)	Hematita em pelota sem fluxo, queimada a 1473K, 55% de poros.	Não utilizada – CO como redutor	----

Figura 9.–Curvas de fração reduzida x tempo encontradas em bibliografias e suas respectivas condições. (Adaptado de [13]).

Entre outras discussões envolvendo diversas opções de processos e o uso de aglomerados, foi constatado que:

- Aglomerados á frio (apenas por efeitos químicos sem a adição de calor) atendem a maior parte destes processos, seja por estes usarem aglomerados

de maior resistência a frio, seja por adotarem leitos de poucas camadas de pelotas, não necessitando assim que estas tenham grande resistência.

- Foi mencionada também a possibilidade de se adotar o aquecimento por microondas para promover a autorredução, ficando evidente que esta é uma opção viável visto que com o fato de o calor se dissipado da pelota para o forno tem-se um gradiente térmico de dentro para fora da mesma, que não demanda uma atmosfera externa ao aglomerado com altos níveis térmicos, minimizando as perdas de calor.

Durante a abrangente pesquisa, foi dada certa relevância ao estudo da resistência mecânica em aglomerados autorredutores. A literatura relata o uso das chamadas pelotas de cura a frio, que usam tipicamente cimentos e/ou outros aglomerantes inorgânicos, sendo que opções orgânicas também podem ser adotadas, porém com perda de resistência durante o aquecimento em níveis térmicos mais baixos.

Foram relatadas também experiências que envolvem o uso do carvão como aglomerante em briquetes fabricados pela compressão a quente mas matérias-primas pré-aquecidas, sendo que produto final é mais denso que as pelotas típicas, e possui resistência a compressão a frio da ordem de 1000N. Os estudos mostraram que a eficiência da cura quando do uso de aglomerantes inorgânicos depende da quantidade e tipo utilizado, além do tempo de cura, sendo que deste último depende a eficiência das interações químicas que promovem o ganho de resistência. Durante o aquecimento para a redução as interações químicas antes responsáveis pela resistência se degradam, tornando as pelotas enfraquecidas, ocorrendo um mínimo de resistência entre 900°C e 1000°C. Quando o processo se dá em altas temperaturas o ferro metálico sofre sinterização promovendo uma recuperação da resistência perdida.

Os relatos podem ser observados na figura á seguir:

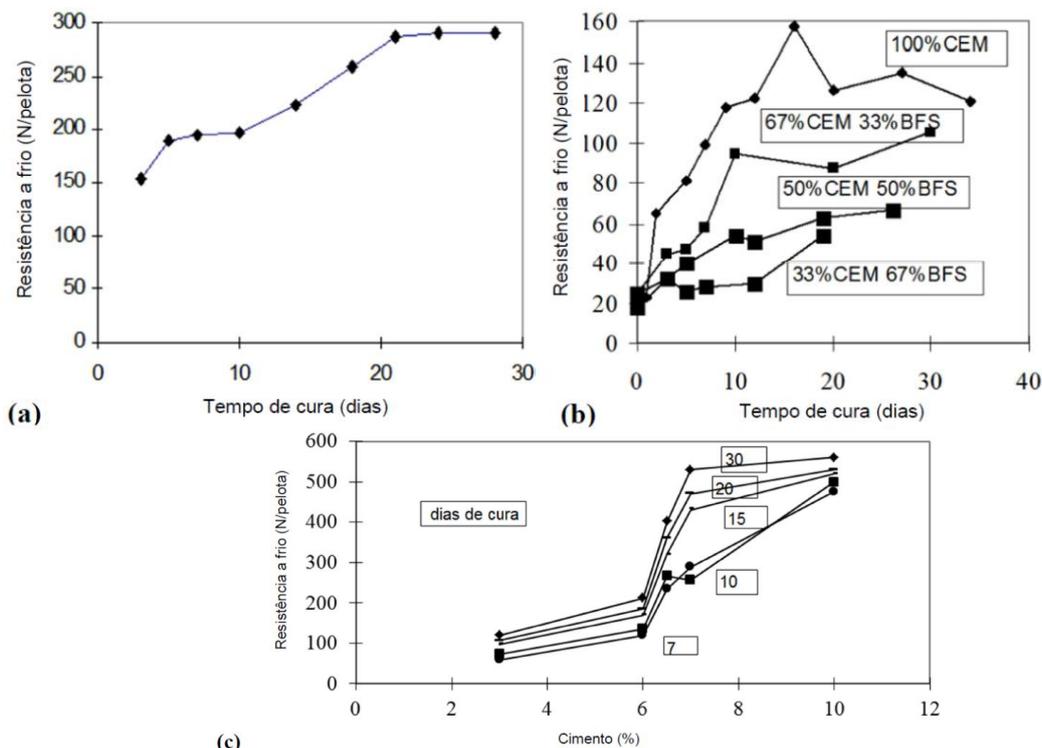


Figura 10. – Efeitos sobre a resistência à compressão a frio: (a) do tempo de cura; (b) do tipo de aglomerante (CEM: cimento e BFS: escória de AF); (c) da quantidade de aglomerante. (Adaptado de [14]).

3. Desenvolvimento

3.1.Introdução

NETTO, D’ABREU e CARVALHO [15, 16] tiveram grande importância no estudo da cinética da autorredução durante as pesquisas realizadas na década de 90, onde puderam avaliar os efeitos de diversos parâmetros de controle sobre o processo de redução. Para tal, os pesquisadores utilizaram dois diferentes finos de minério de ferro e duas diferentes fontes carbonáceas – finos de coque desvolatilizado e finos de carvão – que foram combinados em duas diferentes misturas autorredutoras.

Observou-se nos testes, que houve um aumento das taxas de reação ao aumentar a temperatura, promovendo maiores frações convertidas. Os resultados também mostraram que sob as mesmas condições de processamento a pelota

denominada *Pellet I* apresentou desempenho levemente superior, sendo este comportamento creditado às diferenças entre as matérias-primas, pois as pelotas continham finos de mesma granulometria e foram preparadas sob procedimentos idênticos. Os resultados encontrados podem ser observados na figura á seguir:

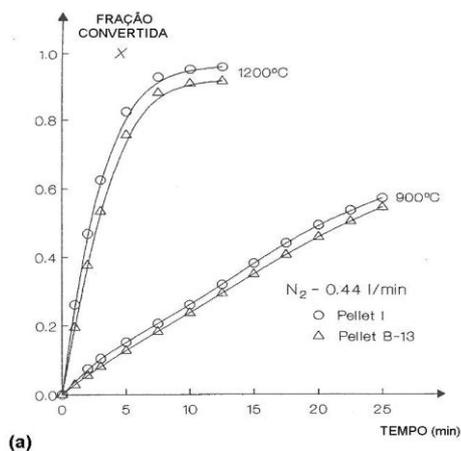


Figura 11(a). – Efeitos da temperatura e do tipo de pelota sobre a redução [16]

Observou-se também os efeitos de diferentes condições de atmosfera redutora, onde inicialmente variou-se o fluxo de gás em uma atmosfera inerte. Os resultados mostraram que para maiores vazões houve uma diminuição no avanço da redução, pois maiores fluxos promovem um efeito de diluição gasosa dentro da estrutura de poros do sólido, causando prejuízos à cinética da reação.

Os resultados encontrados podem ser observados na figura a seguir:

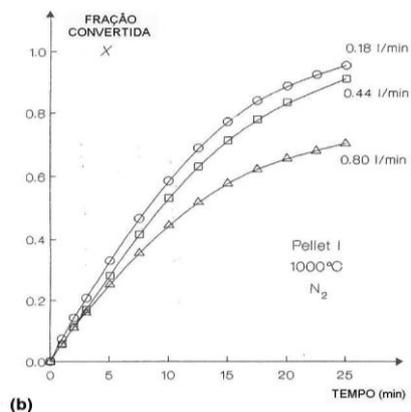


Figura 11(b). – Efeitos do fluxo gasoso (gás inerte) sobre a redução [16].

Os autores avaliaram também os efeitos por meio de uma atmosfera reativa(CO) e com diferentes fluxos gasosos, onde a presença de um gás redutor conferiu aumento na cinética de redução, pois neste caso além da redução sólida convencionalmente prevista para a autorredução, ocorre também a redução pelo CO da atmosfera do forno, porém neste caso, sem grande influência do fluxo gasoso. Os resultados encontrados podem ser observados na figura á seguir:

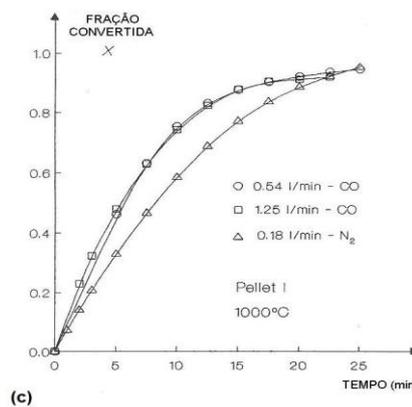


Figura 11(c). – Efeitos do gás adotado como atmosfera sobre a redução [16].

Durante a pesquisa, os autores trabalharam com dois modelos simples para descrever os dados experimentais. Onde, para tal, foi utilizado o modelo de reação contínua pelo controle químico, que foi empregado para avaliar os parâmetros cinéticos da reação.

A seguir é representada a equação que descreve o modelo:

$$-\ln(1-x) = kt \quad (8)$$

Onde x = fração convertida e t = tempo de reação.

A equação fornece que:

- Maior tempo de reação para temperaturas mais baixas.
- Maior desvio de dados com o aumento da temperatura, quando é atingido um certo valor conversão. Tal fenômeno pode ser explicado pela injeção dos gases inertes e formação de fases de baixo ponto de fusão.

Os resultados, de acordo com a equação anterior, podem ser observados nas figuras á seguir:

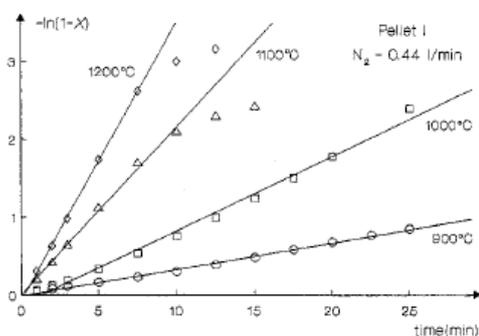


Figura 12(a)- Dados para *Pellet I*. [16].

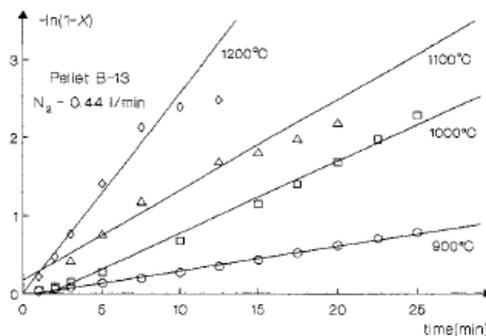


Figura 12(b)- Dados para *Pellet b-13*. [16].

No decorrer dos estudos, os pesquisadores observaram a influência da variação dos parâmetros no modelo, como por exemplo, mudanças na estrutura dos poros. Neste caso, a taxa constante, k , vai mudar com o avanço da redução e a equação (8) não poderia ser usada.

Foi então assumido que taxas constantes, obtidas da equação (8), seguem a equação de Arrhenius:

$$k = k_0 \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (9)$$

Onde K_0 é o fator pré- exponencial e E_a é a energia de ativação, tais fatores foram ser determinados, para os dois tipos de pelotas e de acordo com a equação (9), pelas figuras a seguir:

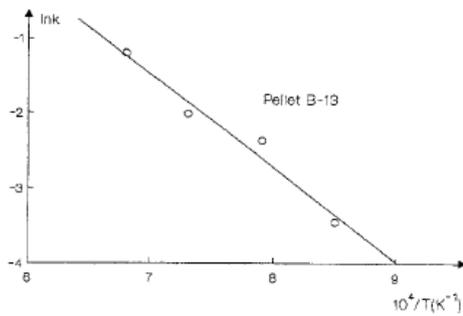


Figura 13(a)- Dados para *Pellet B-13*. [16].

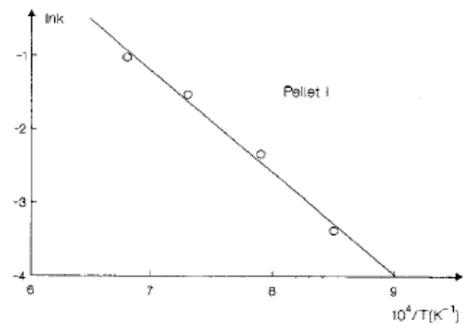


Figura 13(b)- Dados para *Pellet I*. [16].

Os

Valores encontrados são mostrados na tabela á seguir:

Tabela 1- Parâmetros cinéticos [16].

Table 4. Kinetics parameters for pellets I and B-13

Pellet	k_b (min^{-1})	E_a (kJ mol^{-1})
I	4971	117
B-13	1378	100

E, ao final, foi concluído que:

- Para temperaturas mais baixas são observadas baixas taxas de reação, exigindo menos calor.
- Já com o aumento da temperatura, a taxa de reação e o calor necessário também aumentam.

- *Pellet I* apresentou uma reatividade um pouco maior que a *Pellet B-13*, provavelmente pela diferença na composição química.
- A atmosfera externa exerce maior influência nas taxas de redução, onde foi observado que ao utilizar N₂, as taxas caíram com o aumento do fluxo para uma diluição interna dos gases CO e CO₂. Já para o uso de uma atmosfera de CO, foi observado um aumento nas taxas, devido a redução extra de CO.
- Observou-se também que o mecanismo mais importante de reação é a reação sólida por gases intermediários. Onde CO/CO₂ se encontrava próxima da redução de FeO em Fe.
- A reação de Boudouard foi possível até 1200°C.
- Energias de ativação com valores de 117 e 100KJ/mol foram obtidos para *Pellet I* e *Pellet B-13*, respectivamente. Onde os valores encontrados foram mais baixos que os geralmente encontrados para a redução do minério de ferro, quando se tem a reação de Boudouard como etapa controladora (170-340 KJ/mol). Uma das causas para a baixa energia de ativação encontrada é a influência do calor transferido para satisfazer a reação de Boudouard.

O artigo tem caráter histórico e grande relevância para estudos de autorredução. Sendo assim, no presente trabalho adota-se o modelo apresentado para o cálculo da constante cinética (k), porém considerando processamentos de autorredução realizados em condições não-isotérmicas.

3.2. Testes Experimentais

3.2.1. Materiais

- Pellet Feed

A amostra do minério de ferro utilizada foi cedida por uma mineradora, onde se tem a seguir informações sobre a composição química e granulometria, respectivamente fornecidas e avaliadas em laboratório.

Tabela2 – Composição Química do Pellet Feed.

Fe_2O_3	FeO	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	P	LOI
93,8%	1,28%	1,53%	0,42%	0,12%	0,05%	0,072%	2,73%

Tabela3 – Granulometria 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

Dentre os carvões comerciais utilizados, três são do tipo mineral e um do tipo vegetal. Os do tipo mineral adotados na pesquisa são classificados em puros e

blendados, apresentando composição química e comportamento de desvolatilização específicos.

-Carvão de alta Fluidez (Alloy Powelton)

Material do tipo puro obtido no momento do descarregamento do navio do porto, onde são então separadas as amostras de maior fluidez.

- Carvão de Baixa Fluidez (Teck Standart)

Material também do tipo puro que apresenta a mesma forma de obtenção que o comercial Alloy Powelton, sendo separadas as amostras de mais baixa fluidez.

- Carvão Blendado:

Mistura de carvões coqueificáveis obtida na amostragem da mistura a ser enfiada na coqueria em uma usina integrada de grande porte, apresentam média fluidez.

A seguir são mostradas as composições químicas dos carvões minerais:

Tabela4 – Composição Química dos Carvões Minerais.

Carvão	C_{fixo}	Cinzas	Matérias voláteis	Umidade	S
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%

- Carvão Vegetal:

Material de eucalipto obtido de uma usina siderúrgica integrada com carvoaria própria. A amostra utilizada apresenta a seguinte composição química:

Tabela5 – Composição Química do Carvão vegetal

C_{fixo}	Cinzas	Matérias voláteis	Umidade
72,1%	0,78%	25,3%	1,82%

A seguir são mostrados os materiais utilizados na presente pesquisa:



Figura14. Materiais utilizados

Durante o processo de confecção das misturas foram preparadas 4 lotes (20g de cada mistura) e realizados os devidos cálculos afim de garantir a proporção 80% de Fe₂O₃ (16g) e 20% de C (4g), valores baseados na literautura.

Os cálculos foram realizados para cada tipo de material em função de sua composição química, mostradas anteriormente e podem ser vistos á seguir:

- Pellet Feed

Apresenta 93,8% de Fe_2O_3 em sua composição, onde foi necessário uma amostra de 17,06g do material para garantir 16g de hematita.

4,8g de O_2 .

- Carvão Alta Fluidéz

56,90% de C em sua composição, onde foram necessários 7,03g do material afim de garantir 4g de C.

Para 35,13% de Materiais voláteis e com 7,03g de carvão tem-se 2,47g de voláteis. E, pode ser calculada a massa passível de redução, 4g de C + 4,8 de O_2 e 2,47g de Vol. = 11,27g.

- Carvão Baixa Fluidéz

65,84% de C em sua composição, onde foram necessários 6,08g do material afim de garantir 4g de C.

Para 23,4% de Materiais voláteis e com 6,08g de carvão tem-se 1,42g de voláteis. E, pode ser calculada a massa passível de redução, 4g de C + 4,8 de O_2 e 1,42g de Vol. = 10,22g.

- Carvão Blendado

70,28% de C em sua composição, onde foram necessários 5,69g do material afim de garantir 4g de C.

Para 21,9% de Materiais voláteis e com 5,69g de carvão tem-se 1,24g de voláteis. E, pode ser calculada a massa passível de redução, 4g de C + 4,8 de O_2 e 1,24g de Vol. = 10,04g.

- Carvão Vegetal

72,10% de C em sua composição, onde foram necessários 5,47g do material afim de garantir 4g de C.

Para 25,3% de Materiais voláteis e com 5,47g de carvão tem-se 1,38g de voláteis. E, pode ser calculada a massa passível de reação, 4g de C + 4,8 de O₂ e 1,38g de Vol. = 10,18g.

Considerou-se que todo C foi convertido pela gaseificação

O primeiro lote foi preparado com o carvão mineral de alta fluidez, denominado como do tipo A e dividido em A1 e A2.

- Mistura A1
 - Pellet Feed. -17,06g;
 - Carvão Alta Fluidez(-0,106 +0,075) – 7,03g.
 - Massa total: 24,09g
 - Massa passível de redução: 11,27g.
- Mistura A2
 - Pellet Feed. -17,06g;
 - Carvão Alta Fluidez (FUNDO) – 7,03g;
 - Massa total: 24,09g;
 - Massa passível de redução: 11,27g.

O segundo lote foi preparado com o carvão vegetal de baixa fluidez, denominado como do tipo B e dividido B1 e B2.

- Mistura B1
 - Pellet Feed. -17,06g;
 - Carvão Baixa Fluidez (-0,150 +0,106) – 6,08g;
 - Massa total: 23,14g;
 - Massa passível de redução: 10,22g.
- Mistura B2
 - Pellet Feed. -17,06g;
 - Carvão Baixa Fluidez (-0,075 +0,053) – 6,08g;
 - Massa total: 23,14g;
 - Massa passível de redução: 10,22g.

Já o terceiro o lote foi preparado com o carvão oriundo da coqueria, com média fluidez, denominado como do tipo C e dividido em C1 e C2.

- Mistura C1
 - Pellet Feed. -17,06g;
 - Carvão Blendado (-0,106 +0,075) – 5,69g;
 - Massa total: 22,75g;
 - Massa passível de redução: 10,04g.
- Mistura C2
 - Pellet Feed. -17,06g;
 - Carvão Blendado (FUNDO) – 5,69g;
 - Massa total: 22,75g;
 - Massa passível de redução: 10,04g.

Por fim foi preparado o quarto lote com carvão de eucalipto, denominado como tipo D e dividido em D1 e D2.

- Mistura D1
 - Pellet Feed. -17,06g;
 - Carvão Vegetal (-0,106 +0,075) – 5,47g;
 - Massa total: 22,53g;
 - Massa passível de redução: 10,18g.
- Mistura D2
 - Pellet Feed. -17,06g;
 - Carvão Vegetal (FUNDO) – 5,47g;
 - Massa total: 22,53g;
 - Massa passível de redução: 10,18

3.2.2. Ensaio Experimental

Análise Termogravimétrica (TGA) é uma técnica tradicional largamente utilizada na caracterização física de materiais. Quantifica e qualifica seu comportamento quanto às suas transformações térmicas que resultam em ganho ou perda de peso.

As figuras a seguir ilustram o equipamento termogravimétrico utilizado no teste.



Figura15.(a) Equipamento com a câmera fechada.



Figura15.(b) Equipamento com a câmera aberta.



Figura15.(c). Hastes (visão de cima).



Figura15(d). Preparação de amostras.

A figura15(a) é uma foto geral do equipamento fechado; A figura 15(b) é também uma foto geral do equipamento aberto, onde podem ser observadas as hastes porta- amostras e o peso de referência. Já a figura 15(c) representa as hastes do equipamento, contendo o cadinho de referência e o cadinho preenchido com a mistura autorredutora. Na figura 15(d) são ilustrados o pote com a mistura B1 e os cadinhos, onde o vazio serve como referência para comparação e medição da perda de massa e o outro, com a mistura a ser analisada.

Os ensaios foram realizados no laboratório de Termociências da UFF/VR. Para a realização dos testes de redução, as misturas foram preparadas para então serem analisadas no equipamento termogravimétrico, onde apenas uma pequena porção da amostra foi utilizada no ensaio. O aquecimento é feito em uma rampa rápida, com taxa de aquecimento de 200°C/min (até 900°C) e a partir daí a taxa passou para 10°C/min (de 900°C à 1250°C). O equipamento foi programado para registrar a perda de massa e o fluxo térmico. Foi usado um fluxo gasoso de 100ml/min de N₂, afim de renovar a atmosfera interna da câmara quente do equipamento.

4. Resultados e Discussão

Os resultados de cinética puderam ser avaliados a partir dos ensaios realizados por TGA para um perfil não isotérmico de taxa constante. Para tal, foi definido um perfil de 900°C à 1250°C à taxa de 10^o/min, parâmetros estes baseados em experiências anteriores e em dados de literatura.

O modelo adotado foi baseado no artigo "*Kinetics of reduction of composite pellets containing iron ore and carbon*" [16], desenvolvido anteriormente e adaptado ao perfil não- isotérmico.

4.1. Desempenho em Autorredução

Inicialmente as amostras foram analisadas á partir dos resultados experimentais dos ensaios na TGA, de modo a avaliar os diferentes desempenhos em autorredução dos carvões nas misturas ensaiadas.

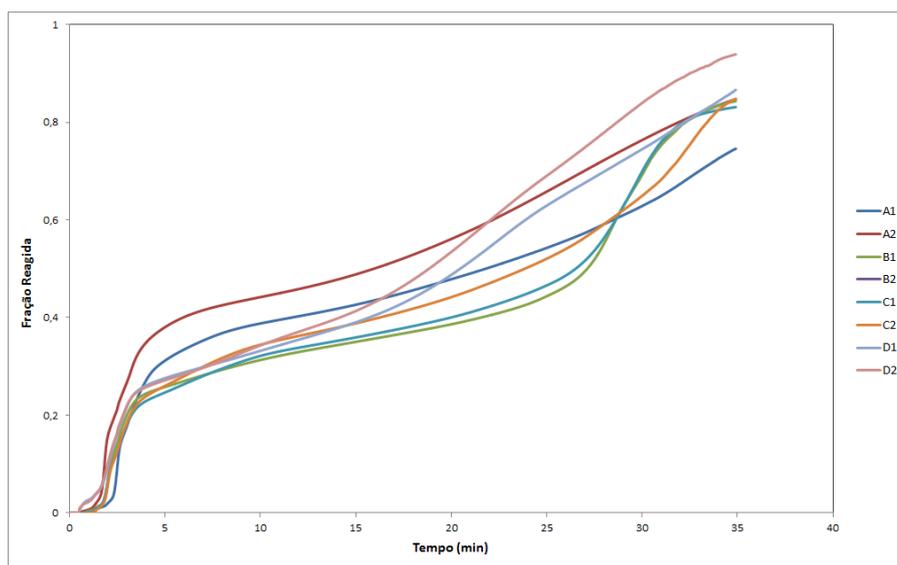


Figura 16. Gráfico comparativo das amostras A,B,C e D.

Como pode ser observado na figura 16, as misturas que continham carvões de alta fluidez e vegetal, tipos A e D respectivamente, apresentaram melhor desempenho geral no processamento frente as demais e claramente evidenciado, apesar de todas as misturas conterem o mesmo teor em massa de C. O que facilita o processo de autorredução nestes casos é o fato das partículas mais finas garantirem maior dispersão na mistura C, que ao sofrer a reação de Boudouard gera CO o que promove a redução. Tal resultado está em concordância com os resultados mostrados por RAO[8].

As amostras de carvão de alta fluidez, A1 e A2, foram as amostras avaliadas que continham maior teor de matéria volátil, e essas matérias voláteis são eliminadas no início do aquecimento, o que evidencia a maior inclinação das curvas das misturas para tempos até em torno de 5 minutos. Logo após este tempo, já com a temperatura

entrando no perfil não isotérmico de autorredução, a perda de massa passa avançar mais lentamente e a inclinação diminui.

O melhor desempenho da mistura contendo carvão vegetal, dos tipo D, pode ser atribuído à sua maior reatividade, referente as características do material.

Amostras tipo A – Carvão de Alta Fluidez

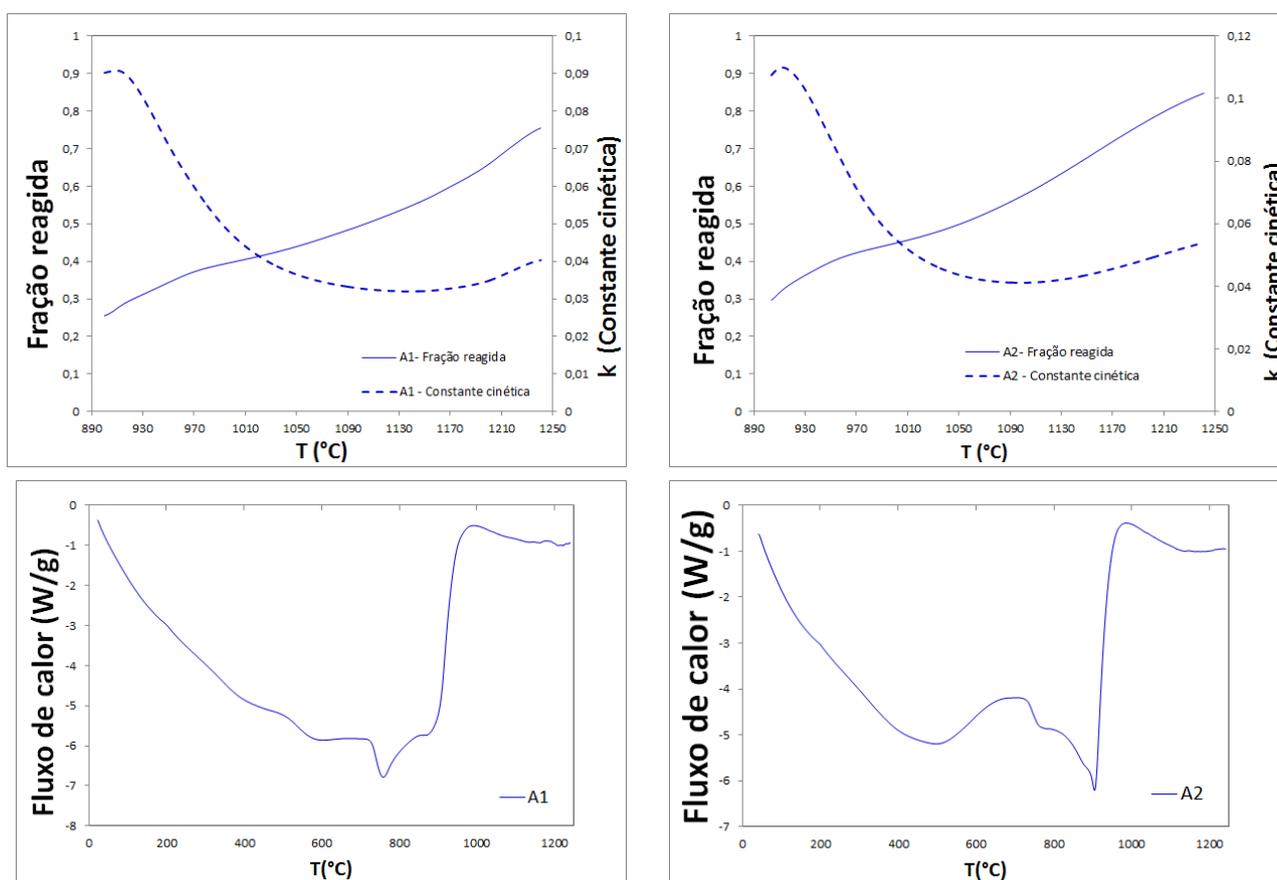


Figura17. Resultados encontrados para fração reagida, constante cinética e fluxo de calor, para as amostras A1 e A2.

Pode ser observado pela figura que o comportamento do carvão de alta fluidez em amostras com diferentes faixas granulométricas a respeito da fração reagida, constante cinética e fluxo de calor.

Por se tratar de um carvão de alta fluidez, o mesmo apresenta um excelente desempenho no ciclo do carvão, no que se diz respeito a fluidificar, encolher e desvolatizar. O que pode ser observado, para A1 e A2, nos gráficos de fluxo de calor (até 900°C).

Também pode ser analisado, para as duas amostras, que a constante cinética k , cai bruscamente no início, não devido à reação em si, mas pelo consumo do carvão. A medida em que o ciclo de fenômenos físico-químicos do carvão avança, as matérias voláteis são liberadas em uma taxa decrescente, indicada pela constante cinética igualmente diminui ao longo do aquecimento. Quando a temperatura atinge a faixa de aquecimento mais lento e a redução começa a acontecer, a taxa passa a ser novamente crescente, conforme indicado pela constante cinética que aumenta a partir de em torno de 1100°C. Nesta temperatura a reação de Boudouard é mais energeticamente viável promovendo a formação de maiores quantidades de CO que favorecem a redução.

Tem-se um comportamento crescente na curva de fração reagida a partir de 900°C, e tal fenômeno pode ser explicado pela maior disponibilidade de CO formado e pela reação de Boudouard que se apresentar mais rapidamente. O que também pode ser observado, que a partir desta mesma temperatura, pelo fluxo de calor consumido, onde uma variação brusca do fluxo é atribuída ao fim do processamento do carvão e início da redução com mudança dos mecanismos e reações químicas envolvidas. Após a variação brusca do fluxo de calor há uma leve recuperação do caráter endotérmico, o que é compatível com o início da ocorrência da reação de Boudouard, que é uma reação fortemente endotérmica.

Pode ser observado um melhor desempenho de A2 em relação à A1, no que se diz respeito à fração reagida. Tal efeito é dado pela diferença granulométrica, sendo A2 composta de partículas mais finas que A1, sendo então mais reativa.

Amostras tipo B – Carvão de Baixa Fluidez

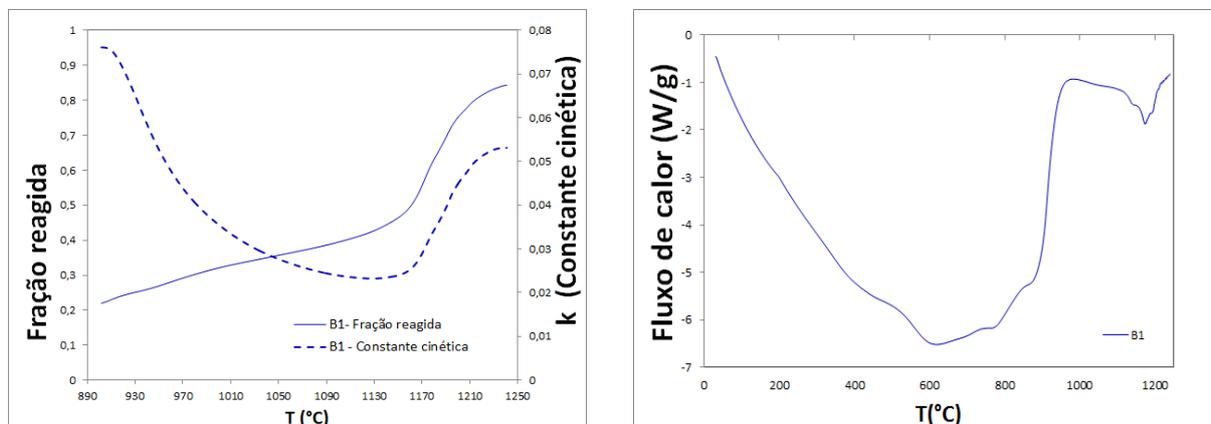


Figura18. Resultados encontrados para fração reagida, constante cinética e fluxo de calor, para a amostra B1.

Carvões de Baixa fluidez apresentam comportamento inferior no ciclo do carvão (até 900°C) e superior na etapa de redução (acima de 900°C), quando comparado as misturas do tipo A (de alta fluidez), em análise comparativa aos gráficos anteriores.

Ambos são carvões puros, mas com comportamentos diferentes, o que pode ser explicado pela diferença nas fases petrográficas de cada um.

A baixa fluidez confere menor ocorrência de fenômenos do carvão como fluidificação, encolhimento e desvolatilização, onde pode ser observado um perfil térmico mais suave até 900°C, em virtude da ausência de momentos bem definidos de ocorrência dos mecanismos físicos termicamente ativados previsto para o processamento térmico do carvão.

O bom desempenho do carvão em redução pode ser observado em torno de 1050°C, onde a curva de fração reagida aumenta rapidamente juntamente com a constante cinética.

Como a cinética da reação é facilitada, pode ser observada também uma queda no perfil térmico devido a exigência de menos calor, comparativamente à outras misturas.

Amostras tipo C – Carvão Blendado

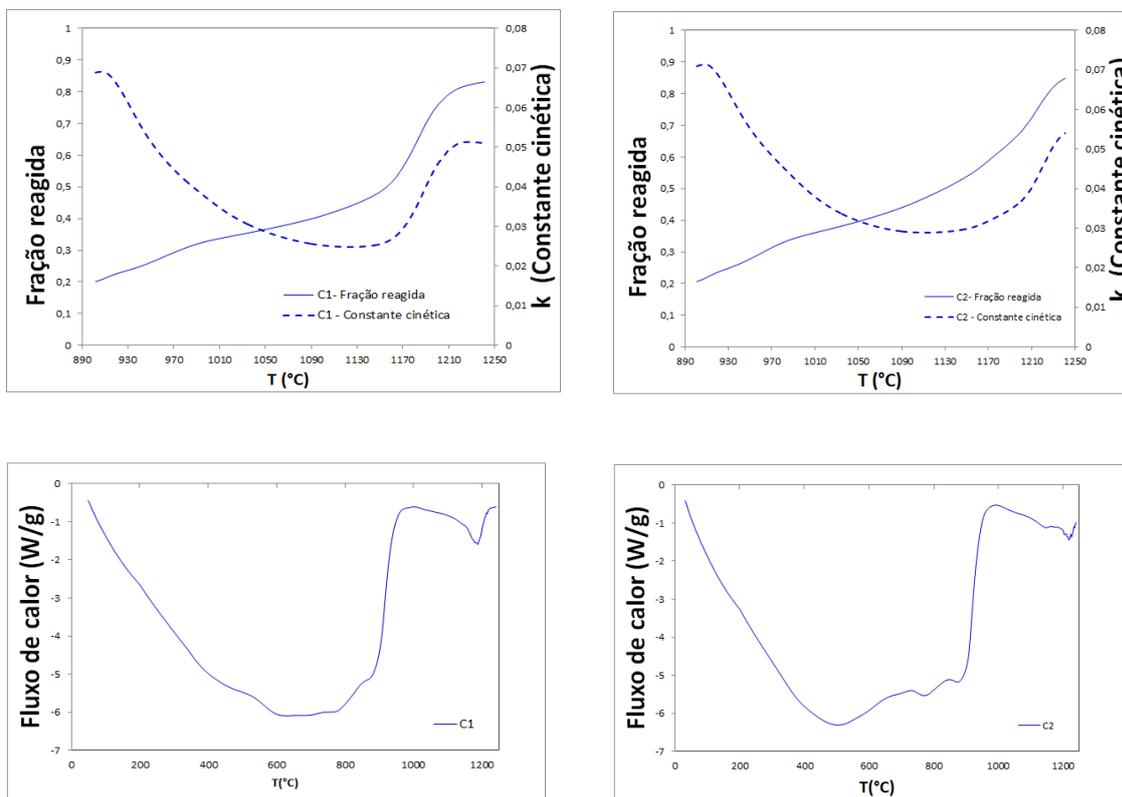


Figura19. Resultados encontrados para fração reagida, constante cinética e fluxo de calor, para as amostras C1 e C2. 1 e A2.

Carvões do tipo blendado são misturas de carvões projetadas para alimentar a coqueria, ou seja, para ter excelente desempenho no processamento térmico do carvão. Em outras palavras, é uma mistura de carvões que foi projetada não para favorecer a redução exclusivamente, como também para coqueificar e ter uma propensão para reação de Boudouard.

Pelo bom desempenho no ciclo do carvão (até 900°C), apresenta perfis térmicos parecidos com as amostras de alta fluidez (um misto de A1 e A2), principalmente para a amostra do tipo C2, que apresenta um vale bem definido no perfil da curva de fluxo térmico.

A amostra C1 apresenta uma elevação mais acentuada na curva de fração reagida e conseqüentemente da constante cinética, o que ocorre porque a reação é progressivamente facilitada.

A amostra C2 também apresenta tal elevação, não tão bem definida e distinta como em C1, mas pôde atingir maior fração reagida (cerca de 2% maior). Tal fenômeno pode ser explicado por C2 ser mais reativa, devido a granulometria mais fina do carvão.

Para temperaturas acima de 1000°C, quando chega a etapa de redução, o carvão blendado apresenta comportamento parecido com os carvões do tipo B (Baixa fluidez), com bom desempenho durante o processamento. Isso ocorre pois conforme já mencionado, esta mistura de carvões é projetada, por meio de seu teor de C e fases petrográficas contidas, para otimizar também seu desempenho como fornecedor de CO para a redução (gaseificação do C), otimizando-a.

O comportamento observado para C1 e C2 pode ser considerado uma média do que foi obtido para os carvões puros, devido às suas características mistas no que diz respeito as fases petrográficas que compõem a mistura blendada. (Misturas blendadas podem ser formadas por mais de uma dezena de carvões puros, com comportamentos diferentes e complementares).

Amostras tipo D – Carvão Vegetal

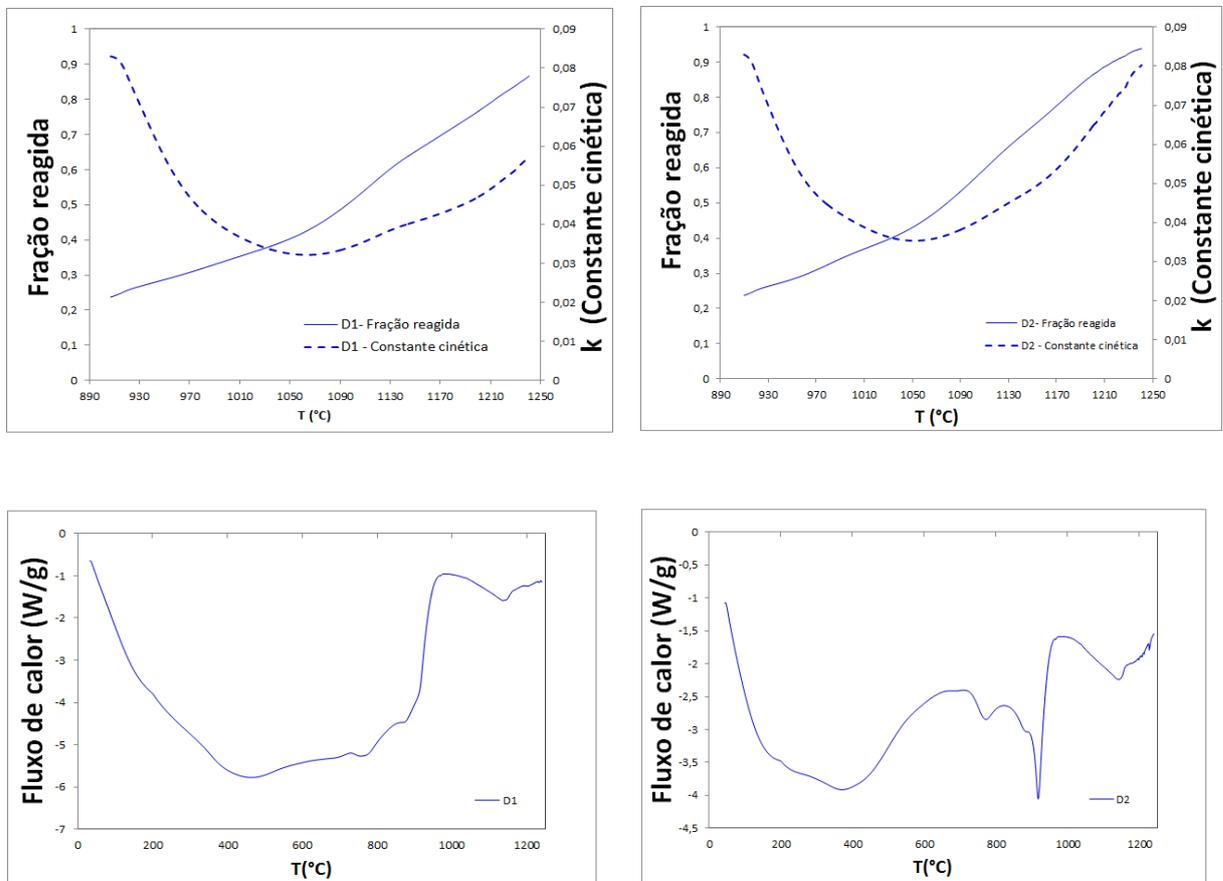


Figura20. Resultados encontrados para fração reagida, constante cinética e fluxo de calor, para as amostras D1 e D2.

Carvões vegetais apresentam maior reatividade que os carvões minerais devido as suas características próprias, como maior teor de C e maior microporosidade. O carvão não é somente mais reativo pelo ponto de vista de redução, e sim também para a carbonização, gaseificação e maior facilidade de ocorrência da reação de Boudouard.

As amostras do tipo D1 e D2 apresentam rápida queda da constante cinética no início do processo, como foi observado para todos os carvões anteriores. E apresentou k com crescimento mais evidente a partir de 1000°C, sendo tais fatos atribuídos à maior reatividade do carvão.

A análise dos perfis térmicos destaca para a amostra D1 um perfil semelhante àqueles obtidos para as amostras B1 e C1, todas contendo carvão na faixa granulométrica mais grossa. O perfil térmico obtido para a amostra D2 apresenta os pontos característicos do processamento, queda variação inicial lenta do fluxo térmico, seguido por uma variação abrupta, logo após atingir 900°C, porém seu perfil não deve ser analisado comparativamente aos demais, pois por um problema operacional na etapa de resfriamento do ensaio, tal perfil pode não guardar paralelo direto com os demais ensaios.

Por fim, é importante mencionar que para todas as amostras analisadas nas curvas de (fluxo térmico x T) na temperatura de aproximadamente 1200°C, ocorre uma variação na curva. Para algumas amostras esta variação foi muito suave como um ruído do equipamento, porém em outras a variação é bem definida pela formação de um vale na curva. Essa variação é atribuída à mudança de mecanismo controlador da cinética de redução, conforme mencionado por NETTO, D'ABREU e CARVALHO [16] e demais autores da literatura.

5. Conclusão

Em função dos resultados encontrados para um perfil não-isotérmico deste trabalho podemos concluir que:

- O tipo de carvão, ou fonte carbonácea, afeta a cinética de autorredução do minério de ferro;

- O ciclo térmico exerce forte influência no processamento, visto o fato de a reação de Boudouard ter uma forte dependência do fornecimento de energia. Tal efeito fica ainda mais nítido em processamentos não-isotérmicos, quando a cinética fica mais favorável e a autorredução fica de fato mais propícia quando o perfil térmico atinge temperaturas mais elevadas;

- Em condições de igualdade de conteúdo de C, a redução é favorecida no caso de carvões com teor específico mais elevado (C_{fixo} contido mais alto). Tal condição também ocorre em misturas contendo carvões mais reativos, seja por suas próprias características, caso do carvão vegetal, ou por uma imposição na dosagem de sua mistura, caso do carvão blendado;

- Para perfis térmicos com aquecimento em taxas muito altas até a temperatura de redução, há pouco tempo para as transformações físico-químicas dos carvões acontecerem, e com isso as matérias voláteis não interferem diretamente na redução.

6. Referências Bibliográficas

[1] NTCm - Núcleo de Termodinâmica Computacional para Metalurgia, UFRGS. Disponível em:

<<http://www.ct.ufrgs.br/ntcm/graduacao/ENG06632/Redcarb.pdf>>

Acesso em 21/12/2013.

[2] **Apostila de Siderurgia I - UFRJ.** Acesso em 20/12/2013.

[3] FRUEHAN, R. J., **The Making, Shaping and Treating of Steel.** 11 ed. Pittsburgh, The AISE Steel Foundation, 1998. Acesso em 27/12/2013.

[4] **Fundamentos Físico-Químicos da Autorredução.** Disponível em: <http://www.maxwell.lambda.ele.puc-rio.br/3667/3667_5.PDF>.

Acesso em 28/12/2013.

[5] 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.

Acesso em 05/01/2014.

[6] DE BUZIN, P. J. W. K., **Desenvolvimento de Briquetes Autorredutores a partir de Carepas de Processamento Siderúrgico para Utilização em Forno Elétrico à Arco.**

Acesso em 31/01/2014

[7] NOLDIN JÚNIOR, J. H., D'ABREU, J. C., MARCHEZE, E. S., COSTA, P. H. C., “Flexibilidade de Matérias-Primas no Processo TecnoRed”, **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, 2007.

Acesso em 28/01/2014.

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

Acesso em 28/01/2014.

[9] AKIYAMA, T., OHTA, H., TAKAHASHI, R., WASEDA, Y., YAGI, J.; “Measurement and modeling of thermal conductivity for dense iron oxide and porous iron ore agglomerates in stepwise reduction”, *ISIJ International*, v. 32, N. 7, p.829-837, 1992.

Acesso em 28/01/2014.

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

Acesso em 29/01/2014.

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

Acesso em 29/01/2014.

[12] 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.

Acesso em 29/01/2014.

[13] MOURÃO, M.B., TAKANO, C.; **“Self-reducing pellets for ironmaking: reaction rate and processing”**; *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: An International Journal*, v. 24, N. 3-4, p.183-202, 2003.

Acesso em 30/01/2014.

[14] TAKANO, C., MOURÃO, M.B.; **“Self-reducing pellets for ironmaking: mechanical behavior”**; *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: An International Journal*, v. 24, N. 3-4, p.233-252, 2003.

Acesso em 30/01/2014.

[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.

Acesso em 30/01/2014.

[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, N° 3, 1994. P 217 – 225.

Acesso em 03/02/2014.