

Figura 2.2 - Diagrama Fe-O

Os diagramas de oxi-redução do ferro nada mais são do que projeções dos diagramas Fe-C e Fe-O num sistema onde carbono e oxigênio estejam em equilíbrio. Estes diagramas, também chamados de diagramas de Chaudron, delimitam as fronteiras de estabilidade dos óxidos de ferro e do metal a determinadas temperaturas, em função do potencial redutor da atmosfera gasosa.

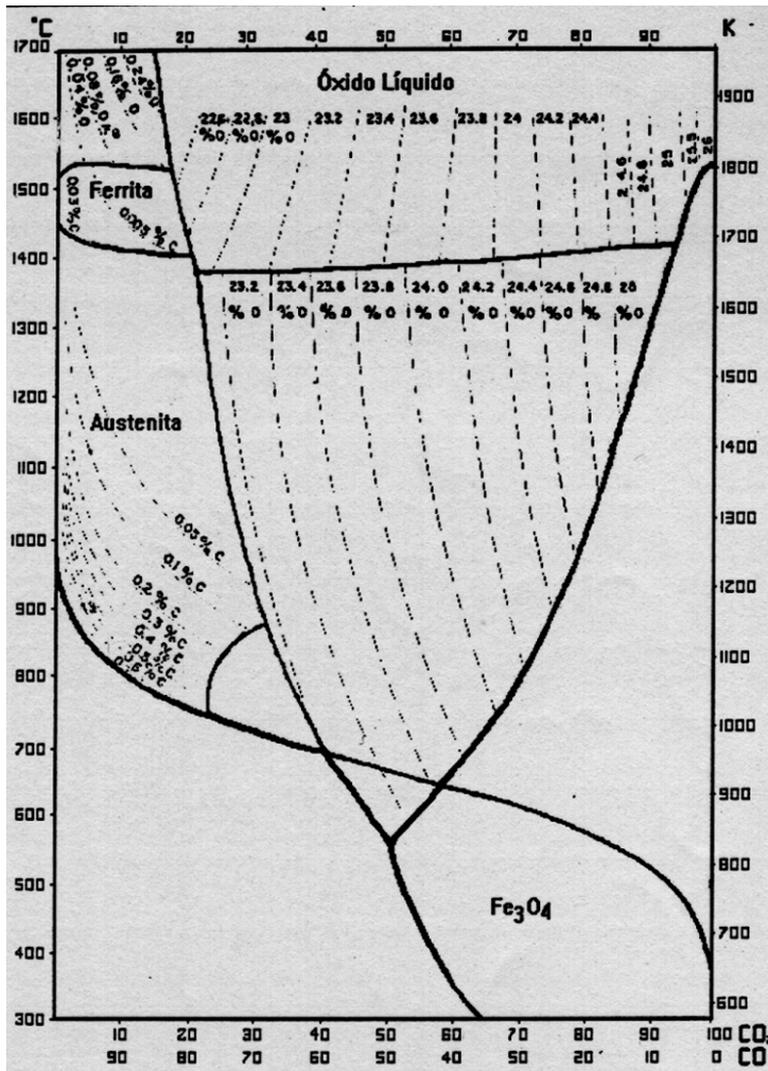


Figura 2.3 - Diagrama de equilíbrio Fe-C-O, curva de Boudouard, pressão total de 1 atm e $a_c = 1$

A curva da reação de Boudouard, que dá o equilíbrio do carbono com suas fases gasosas CO e CO₂, representa também um papel de grande importância no estudo de redução dos óxidos de ferro, uma vez que, em determinadas condições, é a reação de Boudouard ($C + CO_2 = 2CO$) a etapa limitante do processo de redução. Quando isto acontece, o equilíbrio da fase gasosa na auto-redução segue aproximadamente a relação CO/CO₂ de equilíbrio entre as fases reagentes da redução dos óxidos.

O diagrama de oxidação-redução informa não somente os estágios de redução dos óxidos de ferro como também a possibilidade de carbonetação do ferro por misturas contendo teores excessivos de CO, acima da necessidade mínima requerida para se conseguir a redução.

A redução de magnetita comercial e misturas de carbono na faixa de temperatura de 900°C – 1300°C foi investigada por BRYK e LU. Eles estudaram

os efeitos da temperatura, transferência de calor, tamanho de partícula de carvão e razão (minério ferro / carvão) no grau de metalização. Dois tipos de magnetita comercial e três tipos de carvão altamente voláteis foram usados.

A substituição de carvão por grafite causou uma queda no processo de metalização, especialmente para temperaturas muito baixas e a contração das espécies reagidas foi muito menor que no caso do carvão. Não houve notáveis diferenças no grau de metalização ou propriedades dos produtos de redução para os minérios e carvões usados. Quando o tamanho das partículas de carvão utilizado foi menor ou igual a $150\mu\text{m}$, pouquíssima influência ocorreu no grau de metalização; contudo, aumentando o tamanho acima de $600\mu\text{m}$, diminuiu muito o grau de metalização, com um simultâneo aumento na quantidade residual de carbono, no ferro esponja. A maiores temperaturas, o grau de metalização foi maior e a quantidade de carbono residual nas espécies foi menor. Acima de 90% pode ser obtido em 15min de reação. Os autores evidenciaram que o grau de metalização dependeu da temperatura e da taxa de transferência de calor, principalmente quando grandes amostras foram usadas (o grau de metalização foi crescente do centro para a periferia da amostra).

A presença de excesso de carbono na mistura com grafite (20:80) resultou na fusão da mistura a 1250°C , enquanto que a mistura com carvão não chegou a fundir a 1300°C . Isto pode ser explicado por uma cobertura de escória nas partículas de ferro. A escória (originária da cinza, FeO e ganga) na amostra de mistura de carvão tem um ponto de fusão mais baixo. Tal cobertura poderia evitar o processo de carbonetação que normalmente abaixa o ponto de fusão da fase metálica. Os gases envolvidos durante a reação (principalmente CO e H₂) protegeram a mistura da reoxidação e podem ser queimados próximo ao local de reação para fornecer calor para o processo.

Segundo estes autores, a rápida taxa de metalização e contração de produto permitiu a proposta de um processo muito eficiente para a produção de ferro, a partir da mistura de minério de ferro e carvão.

SINGH, DEO e GHOSH estudaram o comportamento de redução de misturas de finos de minério de ferro e carbono. As variáveis estudadas foram : natureza do agente redutor (grafite e carvão ativado), temperaturas de 877°C , 977°C e 1027°C , razão Fe₂O₃/C, tamanho de amostra e tipo de atmosfera: argônio e mistura de H₂-CO₂, para comparação. Dados de fração de reação contra

tempo não seguiram nenhuma tendência devido ao complexo mecanismo e cinética.

Os autores consideraram que os gases $H_2 + CO_2$ sofrem uma reação de substituição de vapor de água resultando em mistura que consiste de H_2 , H_2O , CO e CO_2 , e que alcança o equilíbrio termodinâmico (na zona quente do forno). A partir dos dados experimentais, concluiu-se que:

- maiores graus de redução foram obtidos com a razão $H_2/CO_2 = 3$, quando a composição gasosa de equilíbrio calculada foi termodinamicamente redutora à wustita;
- embora a reatividade do carvão ativado tenha sido maior que a da grafite, ambas exibiram valores comparáveis para o grau de redução de óxido.

Estes autores atribuíram valores de composição gasosa redutora e oxidante à wustita, porém deixaram dúvidas quanto às suas predições.

2.2

Estudo cinético da auto-redução de misturas de minérios de ferro

2.2.1

Cinética da reação de Boudouard

A cinética da reação de Boudouard tem sido muito estudada nas últimas décadas para diferentes tipos de materiais carbonáceos e em diferentes sistemas.

A gaseificação de carbono ocorre segundo as seguintes etapas químicas e físicas principais: difusão externa e intra-particular dos gases reagentes e produtos e reação química com adsorção e dessorção nos sítios livres da superfície de carbono.

Considera-se, de um modo geral, que para diferentes regimes de temperatura correspondem diferentes etapas limitantes da reação. A baixas temperaturas, a velocidade depende da reação química. A temperaturas médias e mais altas, as etapas controladoras seriam as difusões 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 das variáveis do processo.

Diferentes mecanismos para a reação de Boudouard já foram propostos, sendo que, atualmente, é aceito o seguinte mecanismo básico de reação:

- (i) Troca reversível de oxigênio entre o CO₂ da fase gasosa e a superfície de carbono:



- (ii) Dessorção irreversível do CO para fase gasosa após a reação entre o oxigênio adsorvido e a superfície de carbono:



onde C_f e (O) são, respectivamente, sítios livres e ocupados na superfície de carbono.

Os principais fatores que afetam a cinética da reação de Boudouard são os seguintes:

- Temperatura;
- Composição da atmosfera gasosa;
- Tipo de carvão;
- Catálise, por exemplo, dos componentes das cinzas do carvão;
- Estrutura química do carvão;
- Estrutura porosa do carvão;
- Condições de pré-aquecimento;
- Condições experimentais (por exemplo, eficiência de transferência de calor para a reação altamente endotérmica).

As energias de ativação encontradas para a gaseificação de carbono variam bastante, principalmente em função do tipo (reatividade) de carbono, sendo usualmente encontrados valores na literatura na faixa de 170 a 380kJ/mol.

2.2.2 Cinética da redução dos óxidos de ferro

A cinética da redução de óxidos de ferro, mesmo nos sistemas puros, é bastante complexa, envolvendo diversas fases (sólido metálico, sólidos iônicos-

covalentes, gases), defeitos cristalinos (lacunas), difusão (em gases e em sólidos), reações de interface, transporte ao longo de capilares (por difusão e convecção), etc.

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

As etapas principais de redução dos óxidos de ferro por um redutor gasoso são as seguintes:

- a) Penetração do gás redutor através da camada-limite;
- b) Difusão do gás redutor nos microporos da camada de produto;
- c) Adsorção do gás redutor pelos óxidos;
- d) Reação química com o óxido;
- e) Dessorção do produto gasoso da superfície do óxido;
- f) Difusão do produto gasoso nos microporos da camada de produto;
- g) Difusão do produto gasoso na camada-limite;
- h) Pressão no reator.

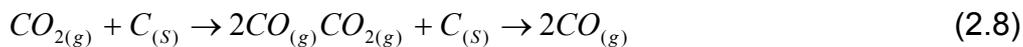
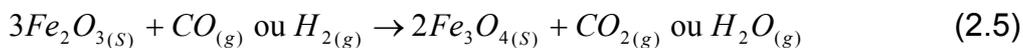
A reação de redução dos óxidos de ferro pelo CO é considerada de primeira ordem em relação ao monóxido de carbono e o seu controle pode ser químico, difusional ou misto, dependendo do modelo admitido e das variáveis do processo, sendo usualmente encontradas energias de ativação da ordem de 63 a 125kJ/mol.

As principais variáveis a serem consideradas na redução de minérios de ferro por redutor gasoso são:

- a) Temperatura;
- b) Vazão e composição da atmosfera redutora;
- c) Porosidade do minério ou aglomerado;
- d) Granulometria e morfologia das partículas de óxido;
- e) Presença de impurezas e ganga;
- f) Área de contato entre metal e óxidos não-reduzidos;
- g) Difusão iônica e gasosa através das camadas porosas.

2.2.3 Cinética da auto-redução de sistemas de misturas de óxidos de ferro – carbono

Uma pelota auto-redutora pode ser considerada como uma mistura sólida de óxido de ferro e carbono. Se o redutor sólido contém material volátil e o óxido de ferro é Fe_2O_3 , no aquecimento as seguintes reações podem acontecer:



A reação (2.3) representa a decomposição térmica de carvão vegetal e C significa carbono fixo.

Portanto, a redução de pelotas auto-redutoras envolve dois tipos de reação:

- reação direta (sólido/sólido) entre óxido de ferro e carbono; e
- uma seqüência de reações (gás/sólido).

Vários pesquisadores têm estudado o mecanismo de redução do óxido de ferro por redutor sólido (carbono), envolvendo reações químicas e transferência de massa entre eles. E existem na literatura diversos modelos propostos para o estudo cinético da auto-redução. Tais modelos apresentam abordagens diferentes acerca dos mecanismos que determinam a taxa global de redução dos óxidos de ferro.

RAO investigou a cinética de redução de misturas de hematita e finos de carbono na faixa de temperatura de 850°C – 1087°C. Os experimentos foram realizados sob atmosfera de argônio. Um modelo cinético foi desenvolvido

considerando a reação de gaseificação do carbono como etapa controladora do processo de redução para a faixa de temperatura estudada. A conversão da reação foi calculada a partir do valor da percentagem de perda de massa correspondendo a completa redução. Uma energia de ativação de 72kcal/mol foi calculada para a faixa de temperatura de 957°C – 1087°C . Reagentes como LiO₂ tiveram uma ação catalítica na reação de gaseificação enquanto que o FeS teve efeito inibidor.

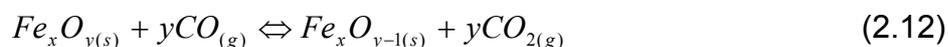
RAO desenvolveu um modelo físico-químico isotérmico que considera a difusão unidirecional de componentes gasosos para descrever a cinética de reação entre hematita e partículas de carbono, ocorrendo via os intermediários gasosos, CO₂ e CO.

O modelo do processo de redução foi dividido em três estágios: a conversão das partículas de hematita à magnetita, a redução da magnetita à wustita e a transformação da wustita a ferro metálico. Os resultados de reação fracional obtidos através do modelo na faixa de temperatura de 850 – 1087⁰ C para a mistura Fe₂O₃+3C mostraram excelente coincidência com os dados experimentais. Uma expressão obtida para o aumento da taxa, devido à formação de ferro metálico, mostra que a temperatura tem efeito significativo. Esse autor considera que as reações entre o carbono e os óxidos de ferro ocorrem de acordo com o seguinte mecanismo:

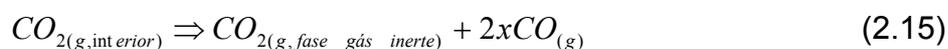
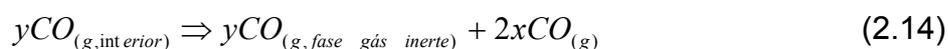
Início



Propagação:

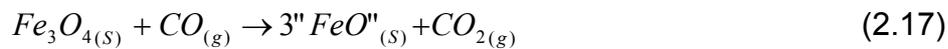


Término da reação:



O oxigênio do ar aprisionado na mistura e o da dissociação final dos óxidos de ferro reagem com o carbono, segundo a reação 2.10. Além disso, mesmo que em pequena quantidade, a reação sólido-sólido contribui também para a formação de CO.

A partir da formação de CO, haveria a propagação da reação de redução do óxido de ferro, sendo que a redução da hematita (Fe_2O_3) se daria em 3 diferentes etapas: $Fe_2O_3 \Rightarrow Fe_3O_4$, $Fe_3O_4 \Rightarrow FeO$ e $FeO \Rightarrow Fe$, de acordo com as reações:



Como hipótese, Rao considerou que, sendo de um modo geral a taxa da reação de gaseificação do carbono mais baixa que as taxas de reações de redução dos óxidos de ferro (dependendo da reatividade do carbono), mesmo em temperaturas relativamente altas, a composição da fase gasosa, no estado estacionário, seria semelhante às dos equilíbrios das reações 2.16, 2.17, e 2.18.

O seu modelo leva em consideração os mecanismos de transferência de massa, que incluem fluxo (laminar), difusão de Knudsen, difusão molecular e difusão na superfície. Estes mecanismos estariam representados no modelo através da inclusão de fatores relacionados à estrutura física da amostra (tamanho dos poros, área superficial, etc).

Outras simplificações do modelo:

- a) a temperatura da amostra permanece constante durante o processo de redução;
- b) é feita a consideração de estado quase estacionário;
- c) a penetração do gás inerte na amostra é desprezada;
- d) não há modificações estruturais na amostra.

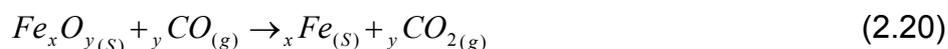
A amostra utilizada por Rao foi uma mistura porosa, constituída de óxido de ferro (hematita) e carbono, colocada em um cadinho, sendo que apenas a superfície superior ficava exposta a uma corrente de gás inerte.

O autor conseguiu uma boa correlação entre os dados experimentais e as previsões do seu modelo. No entanto, as simplificações consideradas levam a dúvidas quanto à utilização de suas previsões, uma vez que ficaram estabelecidas faixas de validade para elas.

DE CARVALHO, NETTO e D'ABREU estudaram os efeitos da temperatura e da composição da atmosfera externa (N_2 , CO e CO_2) na taxa de redução de dois tipos diferentes de pelotas compostas, contendo minério de ferro e carvão vegetal ou coque na faixa de $900^\circ C - 1200^\circ C$. Os graus de conversão foram obtidos a partir da fração de oxigênio removido das pelotas, calculados a partir das análises dos gases. Observou-se que a taxa de reação aumentava, com o aumento da temperatura, diminuição da vazão de N_2 e utilizando atmosfera de CO. A reação de Boudouard foi provavelmente a etapa controladora da redução sólida para a faixa de temperatura investigada, assim o aporte térmico da gaseificação altamente endotérmica poderia desempenhar um importante papel no processo. O mecanismo de reação mais importante das pelotas compostas seria a reação sólida via intermediários gasosos. A razão CO/CO_2 da fase gasosa estava perto da razão de equilíbrio da redução de FeO para Fe. Energias de ativação de 117 e 100 kJ/mol foram obtidas para a pelota I (finos de carvão) e B-13 (carvão mineral), respectivamente. Estas energias são menores que a maioria dos valores encontrados em trabalhos anteriores de redução de minério de ferro controlados pela reação de Boudouard devido, possivelmente, ao aumento das dificuldades de fornecimento de energia térmica para esta reação nas temperaturas mais altas e, também, para eventuais mudanças estruturais na pelota.

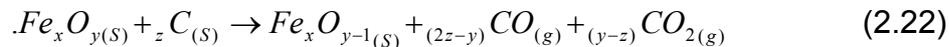
Nesses trabalhos, diversos sistemas de mistura de óxido de ferro-carbono foram utilizados, sendo que as etapas de redução ganharam maior ou menor importância em função de cada sistema estudado.

Como a reação sólido/sólido é muito lenta comparativamente à reação gás/sólido, considera-se, em geral, que a reação global de redução ocorre via intermediários gasosos, produtos das seguintes reações que ocorrem em paralelo:

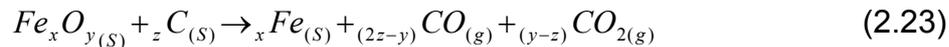




A reação Global de redução seria estequiometricamente :



ou



Apesar de haver um favorecimento termodinâmico à estabilidade do CO, nas temperaturas em torno de 900°C, a cinética da reação da gaseificação (Boudouard) é, em geral, relativamente lenta, sendo registradas análises que indiquem ainda a existência de CO₂ nessas temperaturas.

A reação sólido-sólido propriamente dita, ou seja, entre os grãos de carbono e os de óxido de ferro, ocorre em escala reduzida, podendo ser desprezada.

De uma maneira geral, as etapas em que se subdivide o processo de auto-redução são (Figura 2.4) :

- 1) Transporte de CO através dos microporos da camada de Fe metálico;
- 2) Adsorção de CO pelo óxido;
- 3) Reação química de redução;
- 4) Dessorção de CO₂ da superfície do óxido;
- 5) Transporte de CO₂ através dos microporos da camada de Fe metálico;
- 6) Transporte de CO₂ pelo gás nos poros da mistura;
- 7) Adsorção de CO₂ pelo C;
- 8) Reação de Boudouard;
- 9) Dessorção de CO da superfície do C;
- 10) Transporte de CO pelo gás nos poros da mistura;
- 11) Redução direta sólido-sólido.

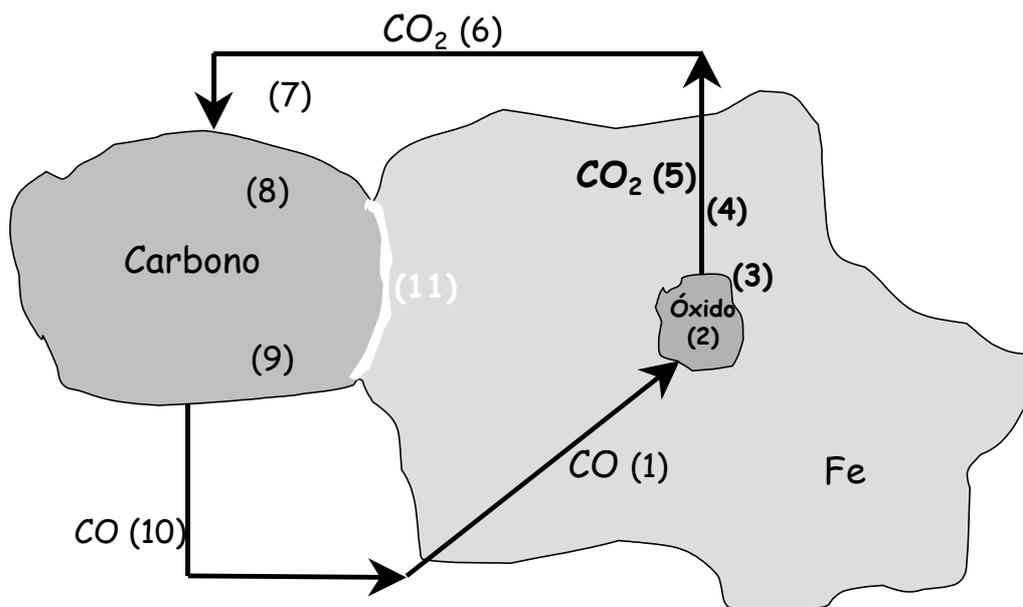


Figura 2.4 - Etapas do processo de auto-redução.

Este modelo, que se caracteriza pela formação de ferro metálico simultaneamente em todos os pontos do aglomerado, ganha importância prática quando se verifica (dependendo também de outros fatores, como, por exemplo, o tipo de atmosfera, traduzida pela quantidade de CO e CO₂) a possibilidade de obtenção de altos índices de metalização (>90%) em apenas 5 minutos.

Os pequenos percursos entre os grãos de minério e a fase carbonácea, facilitando significativamente os mecanismos de transporte das fases gasosas, conjugados com a reatividade da substância que contém o carbono, explicam satisfatoriamente as altas velocidades globais de redução.

Cabe, ainda, frisar que a busca de uma tecnologia capaz de realizar eficientemente esse tipo de redução se justifica plenamente, tendo em vista sua cinética favorável sugerir, em consequência, expressivos índices de produtividade.

Sendo a reação de gaseificação do carbono a etapa controladora da velocidade de redução, até temperaturas de cerca de 1200°C, o suprimento de calor para esta reação, altamente endotérmica, é de fundamental importância para dar continuidade ao processo de auto-redução. Esta contrapartida foi explorada em trabalho anterior, quando foi proposta a adição de briquetes auto-redutores em banhos líquidos, na carga dos convertedores e em panela de aço.

SOHN e SZEKELY deduziram uma expressão cinética para a redução sólida, assumindo que a taxa global da reação isotérmica é controlada simultaneamente pela redução do óxido e pela gaseificação do carbono – e que a

composição do gás é uniforme ao longo da pelota. A análise destes autores se aplica sob a condição limite de que os gases reagentes se difundem de forma independente, sendo desprezíveis as interações entre si e com a atmosfera do forno.

A taxa de reação é expressa em função das concentrações de “FeO” e de carbono, razão entre as granulometrias dos grãos de carbono e de óxido de ferro, as constantes de equilíbrio para as reações de redução do “FeO” e para a reação de Boudouard e a forma predominante das partículas. Os resultados numéricos obtidos foram semelhantes aos observados em trabalhos experimentais prévios.

Este modelo teve a intenção de abranger situações em que os grãos individuais do aglomerado são reduzidos conforme a sua posição. Maior ou menor distância do centro do aglomerado determinariam maior ou menor grau de conversão. Em suma, é um modelo de núcleo não reagido para a redução de grãos, acoplado a um modelo de transporte intergranular do gás.

Considera-se consenso, pela maioria dos autores, o fato de a cinética global da reação ser controlada pela reação de gaseificação do carbono até temperaturas de cerca de 1200°C. Isto levou à elaboração de modelos químicos, em que as velocidades globais de reação seriam dependentes exclusivamente das velocidades da reação química. Além disso, a elaboração desses modelos mais simples tornaram suas aplicações mais fáceis e aumentou o campo de validade dos resultados obtidos¹⁵⁾.

FRUEHAN afirma que, embora seja aceito que a gaseificação do carbono é a etapa controladora da reação de redução, é preciso investigar até que faixa de temperatura esta hipótese é válida e, mais, que esta faixa é variável de acordo com o tipo de redutor utilizado, dependendo de sua maior ou menor reatividade. Este autor determinou a temperatura média de 1100°C como sendo o limite entre o controle por gaseificação do carbono e o controle misto, influenciado pelas duas reações em cadeia.

Como alternativas de reagentes, Fruehan utilizou Fe₂O₃ e “FeO” para verificar se as taxas de reação seriam semelhantes partindo de óxidos diferentes. Esta resposta foi positiva e concluiu-se que a redução de Fe₂O₃ seria realizada em dois estágios, sendo o primeiro a rápida passagem a FeO e, o segundo, a lenta redução de FeO a Fe.

As principais conclusões extraídas por Fruehan foram as seguintes:

- houve a confirmação da importância do excesso de carbono e da granulometria fina para uma velocidade mais favorável de reação;
- o tipo de material carbonáceo tem influência nas taxas de reação. No caso específico, e em ordem decrescente de reatividade foram obtidos: carvão de coco, "char" do carvão, coque e grafite;
- a variação da pressão total do sistema pode ter efeito diferente na taxa de reação para diferentes tipos de carvão.
- o gás CO tem efeito retardador na reação de gaseificação do carbono pelo CO₂. Esta conclusão provavelmente explicaria o fato de no segundo estágio de redução, onde a concentração de CO aumenta bastante, poder haver um decréscimo da velocidade de redução em relação ao primeiro;
- não foi observado o efeito catalítico do ferro na reação de gaseificação.

MOURÃO e CAPPOCHI estudaram o processo de redução de óxidos de ferro (hematita) sob a forma de aglomerados auto-redutores, como pelotas, avaliando as adições de carbonato de sódio e cimento portland sobre a taxa de reação (expressa em termos da fração reduzida como uma função do tempo). Usando pelotas com carvão desvolatilizado foi observado um grande efeito da temperatura sobre a taxa de reação. Os resultados se ajustaram bem a um modelo cinético de primeira ordem com energia de ativação de 226,60 kJ/mol. O tipo de fonte de carbono mostrou uma forte influência sobre a taxa de reação a depender da temperatura. A taxa de reação de pelotas com carvão na presença de gás inerte foi menor do que a taxa sem vazão de gás, principalmente quando a reação é mais lenta (baixa temperatura e / ou final do processo), o que foi atribuído a redução das pressões parciais de CO e CO₂, devido à penetração de gás inerte dentro das pelotas.

Experimentos sem gás inerte usando pelotas com coque mostraram que um aumento na taxa global, que ocorre em temperaturas baixas, se deve ao aumento na taxa da reação de Boudouard pelo ferro metálico produzido. A diminuição do tamanho de pelotas com carvão provocou um aumento da taxa de reação global devido ao menor gradiente de temperatura, o que favorece a reação endotérmica de Boudouard. A adição de carbonato de sódio aumentou consideravelmente a taxa de reação dado o forte efeito catalítico de metais alcalinos sobre a reação de Boudouard. A taxa de reação global de pelotas com

carvão também foi bastante influenciada pela adição de cimento, como resultado dos aumentos da taxa de gaseificação do carbono pela água e da taxa de redução de óxidos de ferro pelo hidrogênio.

FRUEHAN e STORY estudaram o comportamento da cinética de oxidação de diferentes materiais carbonáceos (grafite, coque metalúrgico e carbono não-poroso) por CO_2 e H_2O , com He ou Ar (argônio) como gás de transporte, em condições onde a taxa global de reação é limitada pela cinética química e pela transferência de massa (controle misto), na faixa de temperatura de 1300°C - 1500°C . Os valores da taxa de oxidação de grafite de alta pureza por CO_2 e H_2O a 1500°C , na presença de He e Ar (argônio), foram menores do que aqueles de um grafite comercial nas mesmas condições. Além disso, observou-se que o mecanismo de transporte nos poros é diferente, sendo provavelmente a difusão de Knudsen que predomina nos poros da grafite de alta pureza já que as taxas em He e Ar (argônio) foram iguais, enquanto que a difusão molecular parece predominar na grafite comercial, pois a taxa em He foi maior que a em Ar (argônio). Foi visto também que a taxa de reação a 1500°C em He com H_2O foi maior do que com CO_2 para as espécies de grafite. Experimentos realizados usando quatro tipos de coque metalúrgico reagindo com CO_2 a 1400°C mostraram que as maiores taxas foram aquelas dos coques com menor concentração de enxofre, que pode atuar como inibidor, e com maior conteúdo de cinza (SiO_2 , Al_2O_3), devido a alguns compostos presentes na cinza atuarem como catalisadores. O fato de que as taxas em He foram maiores do que aquelas em Ar (argônio) parece indicar que a difusão molecular predomina nos poros dos diferentes tipos de coque. As taxas de reação de oxidação de grafite por CO_2 e H_2O foram maiores do que as observadas nos coques. A taxa de reação de grafite com CO_2/Ar (argônio) a 1300°C é muito mais rápida do que a taxa do carbono não-poroso. O aumento da temperatura de reação para 1500°C diminui acentuadamente o tempo em que a taxa deste último alcança o estado estacionário.

2.3

Morfologias do ferro e fenomenologia da metalização

2.3.1

Mudanças microestruturais e cinética na redução de óxidos de ferro

As mudanças estruturais que ocorrem durante a redução de óxidos de ferro têm sido extensivamente investigadas nos últimos anos. O ferro forma com o oxigênio três compostos sólidos: a hematita (Fe_2O_3), a magnetita (Fe_3O_4) e a wustita (FeO). A redução da hematita- α (estrutura HC) em magnetita (estrutura CFC, espinélio invertido) tem sido amplamente estudada. Sabe-se que durante esta transformação de fase ocorrem fissuras intragranulares nos grãos da hematita original, em decorrência da mudança da estrutura cristalina HC para CFC. A principal razão para o interesse nas mudanças estruturais sofridas pelos óxidos de ferro está no fato de que as transformações que ocorrem durante o processo de redução de Fe_2O_3 a Fe metálico, passando pelas fases intermediárias Fe_3O_4 e "FeO", são responsáveis por fenômenos de significativa importância tecnológica, que estão relacionados com o inchamento, a degradação e a sinterização dos produtos das reações. A estrutura, as microfissuras e as propriedades desenvolvidas durante a redução é que determinarão se o material poderá suportar ou não as pressões e os esforços de abrasão dentro do reator, o que, em última análise, estabelece uma relação de causa e efeito entre a cinética global de redução e a resistência mecânica das fases presentes.

A hematita, óxido de ferro com a maior relação oxigênio/ferro, possui, além da variedade hematita- α , outra forma alotrópica, a hematita- γ , também conhecida como maguemita. Esta variedade, que se forma exclusivamente em condições oxidantes específicas, nas quais o ferro deve se encontrar em altas temperaturas e ser resfriado rapidamente, apresenta a estrutura CFC espinélio, ou seja, sua célula unitária contém 32 íons de oxigênio, formando uma sub-rede cúbica de face centrada. Estes ânions formam 64 interstícios tetraédricos, dos quais oito estão ocupados por íons Fe^{3+} e 32 interstícios octaédricos, dos quais 40/3 estão ocupados por íons Fe^{3+} . É esperado, portanto, que as implicações cinéticas na resistência mecânica das fases resultantes da maguemita a ferro

metálico passem a ser diferentes da de hematita- α a ferro metálico, tendo em vista que deixaria de ocorrer a transformação HC para CFC-espínélio, principal responsável pelo aparecimento de microtrincas intragranulares.

D'ABREU, NUNES e ANTONELLO estudaram as características morfológicas da lama fina da aciaria LD. A lama fina estudada apresentou-se rica em óxidos de ferro e escória, com baixo teor de zinco. A caracterização por difração de raios X mostrou que o resíduo era constituído essencialmente pelos minerais maguemita, magnetita, wustita, calcita, cristobalita e pelas substâncias ferro metálico e carbono. Os autores sugeriram a necessidade de se dar um tratamento cinético diferenciado, tanto para a redução deste material quanto para a resistência mecânica das fases produzidas por sua redução.

CONCEIÇÃO et al analisou o comportamento de aglomerados (pelotas e briquetes) durante o processamento térmico. Estes aglomerados foram obtidos a partir de resíduos de processos de produção de ferro primário e aço. A definição dos ciclos térmicos foram baseados nos encontrados em fornos de cuba e de soleira rotativa, ambos processos para aglomerados auto-redutores.

Nenhum dos aglomerados apresentou inchamento após submetido aos ciclos térmicos. Todos os aglomerados exibiram fissuras superficiais, mas, por outro lado, nenhum deles exibiu crepitação. Os autores relataram que o fato dos aglomerados não terem apresentado inchamento catastrófico e/ou crepitação, durante o processamento térmico, reforçou a conclusão de que a reciclagem de resíduos sólidos siderúrgicos, via tecnologia de aglomerados auto-redutores, parece ser viável, pois o produto obtido (ferro esponja) é apto para uma etapa de fusão posterior e apresenta baixa quantidade de "FeO" (menor que 2%).

Dos dois processos auto-redutores simulados no trabalho desses autores, o forno de cuba mostrou ser mais susceptível de inchamento que o forno de soleira rotativa, já que os aglomerados são sujeitos ao aquecimento gradual, até alcançar a alta zona de temperatura (acima de 1100°C). Os resultados deste estudo indicaram que o processo de briquetagem é mais flexível do que o de pelotização, para a reciclagem de resíduos para a produção de ferro primário e aço contendo ferro, o processo de pelotização de cura à frio é um dos de menor custo para aglomeração de finos; evita utilização forçada e indesejável desses finos na sinterização.

A redução de hematita, magnetita e wustita é normalmente acompanhada por variações de volume e formação de poros. Brill-Edward, Daniell e Samuel estudando a redução de pelotas de hematita à magnetita e wustita entre 400°C e 1100°C sob atmosfera de H_2/H_2O , encontraram um aumento de volume para as etapas $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ e $Fe_2O_3 \rightarrow FeO$ entre 20% e 27%, respectivamente, e que estas variações de volume foram devido ao fissuramento inter e transgranular que se desenvolveu durante a redução de hematita à magnetita. Outros estudos confirmaram essas observações; portanto, variações de volume entre 20% e 27% são consideradas normais e aceitáveis.

Já que a formação de *whiskers* ou fibras requer a nucleação e o crescimento de ferro a partir da superfície da wustita, muitas teorias associaram esse modo de redução com a baixa densidade de sítios de nucleação na superfície da wustita. Assim, considerou-se o mecanismo inibido por :

- Impurezas adsorvidas na wustita;
- Uma estrutura cristalográfica desfavorável, produzida durante a redução com composição gasosa forte (por exemplo CO puro ou H_2 puro) ou
- Oscilações no potencial de redução da fase gasosa.

Condições principais para crescimento do ferro como camada ou *whiskers*:

1. Controle pelo transporte de ferro (fase controladora)

A capacidade de transporte dos íons ferro, da superfície para dentro, é desprezível se comparada à capacidade de produção desses íons na superfície. O sítio de maior atividade crítica dá nascimento ao primeiro núcleo. O crescimento só toma lugar via a remoção de oxigênio em torno do núcleo, desde que não exista excesso de ferro para alimentar o sítio. A difusão sendo lenta em todas as direções, faz surgir outros pontos (ignorando o 1º núcleo), e a acumulação continua causando nucleação para que muitos outros apareçam e cresçam até se fundir na forma de camada.

2. Controle pela remoção de oxigênio (reação química)

A capacidade de produção de íons ferro na superfície é desprezível quando comparada à capacidade de transporte desses íons da superfície para o interior da partícula de wustita.

Nesse caso, temos excesso de ferro sobre um gradiente desprezível e é praticamente uniforme através do volume da partícula de wustita, o qual age como um reservatório. A atividade de ferro aumenta lentamente com o tempo, mas finalmente acontece num sítio na superfície de menor atividade crítica de ferro. O primeiro núcleo pode crescer a custo do consumo de excesso de ferro no volume supersaturado da wustita. O crescimento toma lugar sem qualquer remoção significativa de oxigênio, condição que só possibilita o crescimento para fora (*whisker*) e nenhum outro núcleo é formado.

3. Controle misto

A capacidade de produção de íons ferro é a mesma que a capacidade de transporte da superfície para dentro. A concentração de ferro toma lugar numa zona limitada e a região supersaturada cobre somente uma fração de volume da partícula. A atividade do ferro na superfície pode alcançar o valor crítico para muitos pontos e num período de tempo muitos núcleos podem aparecer. Eles podem crescer a partir de duas fontes, simultaneamente : a concentração de ferro e a contínua reação na superfície. O núcleo cresce radialmente (remoção de O_2) e para fora (excesso de ferro) e assume formas do tipo cônica.

A morfologia do produto ferro após redução do óxido de ferro foi classificado em três tipos, definidos por letras, conforme estudos anteriores. Tipo A (ferro poroso); Tipo B (wustita porosa coberta por ferro denso); Tipo C (wustita densa coberta por ferro denso).

Estes autores também realizaram um estudo no qual a wustita densa foi reduzida em uma mistura de gases, $H_2 / H_2O / CO / CO_2$, na faixa de temperatura entre $900^\circ C$ e $1100^\circ C$. Além de indicarem que a morfologia do ferro poroso (tipo A) é mais facilmente obtida para esse tipo de mistura gasosa do que para as misturas binárias, concluíram, também, que o mecanismo de quebra da camada densa de ferro é explicado em termos de nucleação de vazios na interface ferro / wustita.

É normalmente aceito que o crescimento de ferro na forma de *whisker* está relacionado a mudanças no potencial de redução da fase gasosa, e a “inibição” da nucleação em certos sítios sobre a superfície da wustita.

A redução sólida de óxido de ferro pode ser descrita por duas reações heterogêneas concorrentes :



Os resultados cinéticos demonstraram que a taxa global do processo de redução é controlada pela reação (2.25) até temperaturas em torno de 1200°C. Para temperaturas mais altas, a remoção de oxigênio a partir da wustita passa a ser tão rápida quanto a geração de monóxido de carbono pela gaseificação do carvão. Resultados experimentais têm demonstrado que os crescimentos fibrosos de ferro tendem a ser favorecidos nas áreas de grãos de wustita envolvidos por partículas de carvão. Este fato, e o gradiente de temperatura observado durante o processo de redução, devem produzir variações na composição do gás dentro das pelotas. A composição do gás muda radicalmente a partir da superfície para o centro das pelotas devido ao gradiente térmico e à distribuição das partículas de carvão. Como a reação (2.25) é a etapa controladora, a razão (CO / CO₂) deve mudar, continuamente, a partir do equilíbrio com ferro e wustita, para uma de potencial de redução maior. Autores provaram que esta é uma das condições necessárias para o crescimento fibroso de ferro.

Nos resultados de investigações prévias, o óxido de cálcio se apresentou como dissolvido ou formando compostos com óxido de ferro ou sílica. Considerou-se que a reação entre estes óxidos teria ocorrido durante o aquecimento das pelotas de hematita ou de magnetita. Goskel e Volin mostraram que a aglomeração das pelotas usadas nos seus trabalhos ocorreria via um processo hidrotérmico, pelo qual os óxidos de cálcio, ferro e silício reagem a 198°C e 200 psig. para formar géis de considerável resistência. Estas condições provavelmente não são capazes de produzir a dissolução do óxido de cálcio no óxido de ferro. Assim, se há difusão de CaO dentro da wustita ou reação entre eles para formar compostos, isto deve ocorrer durante o processo de redução. Nenhuma destas possibilidades foram estudadas. Porém, a menor taxa de redução e a baixa porcentagem de redução atingida a 900°C e 1000°C poderiam ser

explicadas pela baixa taxa de gaseificação de carbono, combinada com um decréscimo na atividade da wustita produzida por sua integração com o óxido de cálcio. Este fato, e o inchamento catastrófico observado entre 900°C e 1000°C, sustenta a idéia de uma inibição efetiva de nucleação do ferro sobre a superfície da wustita produzida pelo óxido de cálcio. O papel deste óxido não é completamente entendido. A evidência obtida desses outros autores concorda com determinações prévias mas não pode ser usada na afirmação de alguns dos mecanismos que têm sido propostos. Uma aproximação fundamental deve ser levada em conta para entender não apenas o crescimento filamentar produzido a temperaturas mais baixas, mas também a estrutura dendrítica obtida em temperaturas maiores: partição ou segregação de impurezas durante o crescimento de ferro sobre a superfície da wustita. Uma evidência real é de que a resistência mecânica das pelotas sofre uma diminuição durante os estágios iniciais de redução. Isto sugere a ruptura do vínculo intergranular produzido pelo processo de aglomeração hidrotérmico. Assim um novo mecanismo de endurecimento deve ser estabelecido se a resistência mecânica aumenta com o processo de redução. Obviamente, este novo mecanismo de endurecimento não ocorreu para as pelotas de hematita e magnetita reduzidas a 1000°C. Elas apresentaram valores de resistência bastante baixos. Isto está diretamente relacionado ao inchamento extensivo observado naquela temperatura, que produziu uma pelota de aparência esponjosa, que desintegrou facilmente. Os resultados também mostraram que a resistência mecânica aumenta com a temperatura e o tempo de exposição na faixa de 1100°C a 1200°C. Isto está de acordo com determinações prévias. De uma maneira geral, o aumento de resistência é devido à sinterização das partículas de ferro.

Exames macroscópicos das superfícies fraturadas das pelotas reduzidas a 1100°C e 1200°C revelaram a presença de uma camada superficial circundando o núcleo central.

Segundo MOON e WALKER, que trabalharam com pelotas de hematita queimadas, com o objetivo de determinar a influência do CaO (0,05 a 0,5%) sobre as propriedades de redutibilidade e inchamento, existem três categorias em que o inchamento se encaixa : a) inchamento normal (materiais que possuem bem desenvolvidas as ligações de escória - sinter); b) inchamento catastrófico; c)

expansão explosiva (materiais ricos em ferro contendo pequena quantidade de álcalis).

Eles mostraram ainda que a relação de basicidade binária ($B = \% \text{CaO} / \% \text{SiO}_2$) tem alguma influência sobre o inchamento. Trabalhando numa faixa de 0,15 a 1,0 concluíram que o inchamento atingiu um valor máximo em $B = 0,7$. Num primeiro exame desses resultados, parece ser atrativo atribuir o inchamento à presença de CaO. Mas este efeito não foi crescente, já que o inchamento máximo observado foi em $B = 0,7$. A partir desse valor, decrescem até $B = 1,0$.

Assim, as ligações de escória são importantes, na medida em que, agindo como aglutinantes, tendem a resistir contra a expansão causada pelos filamentos de ferro.

Os autores mostraram também em seus experimentos que, aumentando a quantidade de ganga de 1,5 % para 0,4%, o inchamento foi diminuído, embora a redutibilidade também tenha decrescido.

EL MOUJAHAD e RIST, trabalhando com wustita densa na faixa de temperatura $430^\circ\text{C} - 1100^\circ\text{C}$ e em misturas gasosas de CO / AR, CO / CO₂, H₂ / AR, H₂ / H₂, realizaram um estudo morfológico de nucleação de ferro em wustita densa. Ensaios de redução foram dirigidos de maneira a estudar o efeito das seguintes variáveis: efeito da composição gasosa e da temperatura, efeito dos parâmetros associados a preparação das amostras.

As observações e comentários dos autores foram apresentados em três séries: 1) exame da redução de estruturas obtidas com “sanduíches de amostra padrão” (wustita / ferro / wustita), expostos à atmosfera 10/90 de H₂ / AR ou CO / AR na faixa de temperatura de $430^\circ\text{C} - 900^\circ\text{C}$; 2) associação das observações feitas na primeira série com a investigação do efeito da temperatura e composição gasosa na morfologia do ferro reduzido na faixa de $430^\circ\text{C} - 1100^\circ\text{C}$, com a composição gasosa variando de forte (H₂ puro ou CO puro) à moderada (CO e H₂ diluídos com 90% de argônio ou com porcentagens de CO e H₂O aproximando do equilíbrio ferro / wustita) e 3) efeito dos parâmetros de preparação das amostras (razão Fe / O, condição da superfície, trabalho a frio e recozimento), na faixa de temperatura de $500^\circ\text{C} - 900^\circ\text{C}$ e usando mistura padrão de gases redutores (10 / 90 de H₂ / AR ou CO / AR).

Das observações obtidas nas séries de experimentos realizados, tem-se que:

- Na série 1: dependendo da temperatura e desprezando o gás redutor (se foi CO ou H₂), os núcleos de ferro produzidos apresentaram dois tipos de morfologia: núcleos densos ou porosos. Cada tipo de núcleo se desenvolveu em suas próprias faixas de temperatura, porém duas faixas se sobrepõem. Núcleos densos são encontrados entre 580°C e 900°C, núcleos porosos entre 430°C e 620°C e núcleos mistos entre 580°C e 650°C.
- Na série 2: nesta série foi analisado o efeito da temperatura e composição gasosa na nucleação e crescimento de ferro. Núcleos densos e porosos com três combinações de resultados foram observados: ferro denso, ferro poroso e ferro misto. O domínio de núcleo denso ocorreu no uso de mistura de gases e temperatura moderados. Este domínio apresentou-se concentrado em torno de 800°C para CO e em 950°C para H₂. Quanto mais moderado o gás, mais ampla foi a faixa de temperatura. Núcleo poroso, gases mais fortes e temperaturas extremas. Núcleo misto ocorreu na transição entre os outros dois.
- Na série 3: efeito de parâmetros associados com a preparação das amostras. Foi observado que o excesso na quantidade de vacâncias não modifica a morfologia do produto. As amostras oxidadas apresentaram uma superfície rugosa, com grãos na forma de pirâmide, bem desenvolvidos. O período de incubação foi encontrado ao se aumentar de um fator de 4 a 10 a partir do estado polido para o estado oxidado, uma observação que indicou que pequenos planos (facets) de superfícies oxidadas são mais estáveis que o plano de polimento. Nenhuma diferença foi observada a respeito dos tipos de núcleos formados e seus domínios de ocorrência. Quanto ao efeito de trabalho à frio e recozimento foi concluído que discordâncias exerceram um efeito muito grande na morfologia do ferro. Trabalho a frio favorece a formação de whiskers e o recozimento favorece o ferro poroso.

O fato do ferro poroso substituir o ferro denso na redução de amostras plenamente recozidas suporta o ponto de vista de que os *whiskers* e outras formas do ferro denso requerem discordância para nuclear. Os autores definiram o período de incubação como sendo o tempo que decorre entre a admissão de gás e o aparecimento do primeiro núcleo.

HAYES e GRIEVESON estudaram a cinética de redução do pó de hematita para magnetita em misturas gasosas de CO / CO₂, nas temperaturas entre 227°C e 390°C, concluindo que o período de incubação observado no início das reações de redução pode ser descrito em termos de nucleação e crescimento do produto poroso, magnetita na densa superfície da hematita.

A partir de observações em microscópio de estágio a quente (HSM), os autores observaram a exata seqüência dos seguintes eventos: os núcleos densos se formaram primeiro, mas seu lento crescimento é interrompido pela repentina aparição de núcleos porosos, os quais fazem um rápido trabalho de redução na wustita restante. Ambas as morfologias são portanto formadas diretamente a partir da wustita original e não ocorre a conversão de um em outro. Devido a ampla faixa de composição gasosa investigada, contribuição foi dada ao entendimento do ferro esponja, uma classe de produtos porosos metalizados a partir de sistemas como agregados de partículas, e “lumps”, em leitos de fornos de todos os tipos. Baseado nos resultados experimentais, a morfologia do ferro esponja foi relacionada com denso crescimento em wustita porosa e não tem relação alguma com o crescimento de poros de ferro em wustita densa.

NASCIMENTO, MOURÃO E CAPOCCHI, com o objetivo de descrever e comentar as microestruturas observadas durante as etapas de redução, analisaram os estágios hematita → magnetita, magnetita → wustita e wustita → ferro, em pelotas auto – redutoras contendo carvão vegetal (com material volátil), entre as temperaturas de 950°C – 1150°C. Os experimentos foram realizados sob atmosfera de argônio. As amostras parcialmente reduzidas foram inspecionadas com um microscópio eletrônico de varredura (MEV), com detetor de Raio X.

As seguintes transformações de fase foram observadas :

- hematita → magnetita

Fissuras transgranulares foram observadas na faixa de 950°C - 1050°C:

Durante a redução de hematita ocorre formação de magnetita lamelar dentro da matriz de hematita. A seguinte relação cristalográfica prevalece:

$$(111)_M // (001)_H \text{ e } [001]_M // [1010]_H$$

Já que a transformação hematita → magnetita ocorre com aumento de volume, e hematita é mais frágil que magnetita, então a magnetita lamelar (sob compressão) gera um campo de atração na matriz hematita, que induz fissuras transgranulares, que propaga em uma direção que é normal ao crescimento do plano lamelar.

- magnetita → wustita

À 950°C e 1050°C foi observado que as transformações hematita → magnetita e magnetita → wustita apresentaram microestruturas muito similares. Tal similaridade é relacionada às baixas tensões geradas durante a transformação magnetita → wustita, formadas geralmente durante a primeira etapa de redução. Wustita tem uma estrutura cristalina similar à magnetita e tensões que são geradas durante o segundo estágio de redução podem ser aliviadas por deformação plástica da wustita, já que este é o óxido de ferro mais dúctil. Portanto, a morfologia da transformação magnetita → wustita parece estar condicionada à morfologia do primeiro estágio. Junto às fissuras transgranulares geradas durante redução foi observado formação de poros de wustita exibindo fissuras superficiais.

- wustita → ferro

Nas condições do experimento, dois tipos de morfologias de ferro foram observadas pelos autores e são designadas como tipo A e B:

Na faixa de 950°C – 1050°C, arranjos de *whiskers* nucleados e crescidos no substrato wustita;

A 1150°C, arranjos de *whiskers* na forma de cone adjacente à microregião de ferro poroso foram observados, isto é, uma morfologia mista de ferro .

Segundo JOHN, MATTHEW E HAYES, esses tipos de morfologia são denominadas como ferro poroso(tipo A) e wustita porosa coberta por ferro denso(tipo B), respectivamente.

Na faixa de 950°C – 1150°C não foi observada camada densa de ferro. A falta desta morfologia, segundo os autores, sugeriu que material volátil e / ou água do cimento, provavelmente, foram totalmente liberados durante os estágios anteriores de redução. Quanto ao efeito da reação de Boudouard na morfologia de tipo A, sob a consideração de que o material volátil do carvão vegetal e a água do cimento não estavam presentes no estágio de transformação wustita → ferro, os

autores relatam que isso ocorreu devido a duas reações gás / sólido : a reação de wustita com monóxido de carbono e a reação de Boudouard.

Segundo FRUEHAN, parece razoável supor que a temperaturas menores que 1100°C, a reação de Boudouard é mais lenta que a reação de wustita com CO, isto é, nestas condições as microregiões internas de uma particular pelota auto-redutora, a etapa controladora é a reação de Boudouard. Sendo assim, a mistura CO – CO₂ se aproxima da composição relativa ao equilíbrio Fe / “FeO” no sistema Fe – C – O. Isto não significa, entretanto, que a reação de Boudouard seja a etapa controladora do processo global, em trabalho anterior, mostrou que a taxa de transferência de calor em partes internas da pelota seria a etapa controladora do processo global. Quanto ao efeito da reação de Boudouard na morfologia de tipo B, foi suposto que abaixo de 1100°C a redução de FeO com CO e a reação de Boudouard ocorrem a tal taxa que dentro das pelotas a mistura CO-CO₂ se aproxima do equilíbrio no sistema Fe – C – O, e que a formação desta morfologia sugere fortemente que a reação de Boudouard não teria sido a etapa controladora da redução de wustita com CO.

EL MOUJAHID E RIST mostraram que a redução de FeO com misturas CO – CO₂ a temperaturas maiores que 1100°C e sob altas pressões parciais de CO, levam a uma morfologia mista de ferro.

Em qualquer temperatura igual ou menor que 1050°C tudo indicou que a reação de Boudouard tenha controlado a etapa química e, nestas condições de redução, os *whiskers* foram gerados. Por outro lado, devido à morfologia mista observada a 1150°C, pode ser dito que a reação de Boudouard não mais tenha controlado a etapa química. E, ainda, que a morfologia porosa da fase metálica, observada a 1150°C, significa que foi originada a partir da wustita, em vez de uma densa camada de ferro. As morfologias observadas no último estágio sustentam a idéia de que o ferro esponja (DRI), embora poroso, é gerado a partir de uma morfologia densa de ferro (arranjos de *whiskers*). Concordando com as observações feitas por MOUJAHID E RIST.

CONCEIÇÃO, MOURÃO E CAPOCCHI estudaram o comportamento de redução-inchamento de pelotas auto-redutoras, contendo minério de ferro e carvão vegetal (as pelotas foram curadas a frio com cimento “portland”), sob atmosfera de argônio, nas temperaturas de 850°C, 1000°C, 1050°C, 1100°C e 1150°C. As variáveis estudadas foram: variação de volume relacionado com fração de reação

(F), temperatura de reação e tamanho da pelota. Através de difração de Raio X foram observadas as fases de transformação do minério de ferro durante reação de redução na faixa de temperatura de 850°C a 1150°C. O estágio de redução correspondente à transformação wustita → ferro se deu para valores de F maiores que 0,4 e para a transformação hematita → magnetita → wustita em F menor que 0,4. Maiores aumentos de volume aparente ocorreram durante a transformação wustita → ferro. Como evidenciado por outros pesquisadores, o inchamento catastrófico é devido ao crescimento de *whiskers* de ferro metálico dentro das pelotas.

À medida que F foi aumentando, a transformação wustita → ferro iniciou-se e os *whiskers* se formaram, ocorrendo, então, o inchamento catastrófico. Por outro lado, quando uma microestrutura mista, consistindo de filamentos cônicos mais ferro poroso, foi formada, não se observou inchamento. A formação de *whiskers* de ferro sugeriram fortemente que o H₂ não estava presente durante a transformação de wustita a ferro. Esta foi uma indicação de que a total liberação de material volátil provavelmente ocorreu durante os primeiros estágios de redução, e que a reação entre H₂O (liberada pelo cimento) e carvão vegetal terminou antes de iniciar a transformação wustita → ferro. Portanto, a redução de wustita a ferro ocorreu devido às duas reações : reação de redução de wustita com CO e reação de Boudouard.

Em temperaturas abaixo de 1100°C, a reação de Boudouard controla normalmente a etapa química do processo global de redução D'ABREU E CONCEIÇÃO associaram o fato de que a redução da wustita com CO tende ao equilíbrio, ou seja, que as regiões onde ocorrem inchamento catastrófico foram aquelas onde a atmosfera de CO + CO₂, dentro das pelotas, estava próxima ao equilíbrio com a wustita na temperatura considerada. Foi constatado que o estágio wustita → ferro ocorreu em temperaturas menores que 1150°C no caso de pelotas maiores. Isto favoreceu o controle global pela reação de Boudouard e, conseqüentemente, o inchamento catastrófico ocorreu. Através de medições de temperatura no centro da pelota e de sua superfície externa / para a temperatura nominal de 1150°C foi constatada a existência de um gradiente de temperatura maior, no caso de pelotas maiores (foram usadas pelotas de 9,1mm e de 15,3mm de diâmetro ambas com a mesma composição), o que ocasionou a ocorrência da

transformação wustita \rightarrow ferro em temperaturas menores que 1150°C , favorecendo a reação de Boudouard e, conseqüentemente, o inchamento catastrófico. Quando pelotas de 9,1 mm de diâmetro foram reduzidas a esta temperatura, a típica morfologia de fase resultante foi mista, isto é, composta de filamentos cônicos de ferro e ferro poroso. Uma camada de ferro denso não foi observada. De acordo com EL MOUJAHID E RIST, a morfologia mista é apenas possível na faixa de temperatura de 800°C – 1100°C e, acima, na redução de wustita por misturas de $\text{CO} + \text{CO}_2$, contendo mais que 95% de CO .

CONCEIÇÃO, MOURÃO E CAPOCCHI, comentam que em uma planta atual o transporte de calor ou a taxa de espécies gasosas através do leito de pelotas pode ser responsável pela baixa taxa da reação de Boudouard. Eles concluíram que as morfologias associadas com a redução das pelotas foram, respectivamente, uma morfologia mista (filamentos cônicos mais ferro poroso) e *whiskers* de ferro metálico. Acrescentaram que o processo atual de redução não é isotérmico já que existe um gradiente de temperatura entre a superfície e o centro das pelotas. E que a existência deste gradiente dá condições para ocorrência de inchamento catastrófico quando a reação de Boudouard é a única fonte de CO .

PRAKASH et al. avaliaram os efeitos da temperatura, de óxidos não ferrosos, tempo de redução, aditivos e basicidade sobre o comportamento de redução e sinterização de pelotas compostas (minério mais carvão) auto-fundentes.

Foi observado que o aumento da temperatura provoca um aumento no grau de redução para pelotas compostas auto-fundentes e que os dados cinéticos se ajustaram bem a um modelo cinético de primeira ordem, com a energia de ativação na faixa de 47 – 52 kJ/mol, sendo que a reação global é controlada pela gaseificação do carbono pelo CO_2 . Já no caso da pelota auto-fundente sem agente redutor interno, a etapa controladora foi a difusão gasosa através da camada de produto (ferro metálico). Foi observado através de microscopia ótica da pelota auto-fundente sem agente redutor, que a formação de uma camada de ferro metálico densa ocorre de fora para dentro de cada grão das pelotas auto-fundentes. Para uma basicidade constante, o aumento no teor de óxidos não ferrosos, principalmente CaO , provocou diminuição no tempo de redução. Três tipos de morfologia do ferro foram indicados como resultado dos estudos microscópicos associados à redução: um crescimento poroso, fibroso e denso de ferro, de pelotas

compostas, durante a redução nas temperaturas de 800°C, 900°C e 1000°C, respectivamente. Estes tipos de morfologia, foram aparentemente governados pela temperatura e pelo correspondente potencial de redução durante o processo de redução.

Imagens de MEV de pelotas reduzidas fraturadas mostraram que um aumento no tempo e na temperatura de redução, levaram a fase ferrita tender a crescer formando um agregado de partículas. Estes poros são mais tarde aumentados como um resultado da redução de wustita a ferro metálico.

A formação de fases fluidas (líquidas) foi observada. Estas, provavelmente, constituem uma solubilização de óxidos fluidos (escória : CaO-FeO-SiO₂) e massa de metal líquido (wustita reduzida) que podem gotejar da superfície da wustita. Isso não fecha os poros, entretanto, quando a escória não molha o carbono. Adicional transporte de carbono também pode ocorrer via difusão estado sólido através óxido de ferro intermediário na camada de ferro reduzida. E a redução continua.

Foi mostrado através do MEV que adições de CaO influenciam a morfologia do ferro e aumentam o grau de redução e propriedades de resistência das pelotas. Foram também observadas mudanças significantes na morfologia de precipitação do ferro devido à presença de CaO, e isto explica a mudança na redutibilidade. É possível que um aumento na porcentagem de CaO diminua a solubilidade do FeO na fase escória e iniba a formação de faialita. Também é inteiramente provável o comportamento de inchamento e porosidade, com isso aumentando a redutibilidade quando CaO favorece a nucleação dos poros de ferro.

Em seu relato final, os autores dizem que a variação da quantidade de carbono e CaO para que uma capa de ferro seja provavelmente formada, depende de variáveis, tais como as outras quantidades de gangas e a temperatura de redução e, por esta razão, valores ótimos de carbono e CaO não podem ser generalizados.

Não foram feitos comentários a propósito da possibilidade do uso dessas pelotas na redução direta e / ou processo de redução em fase líquida.

2.4 Tecnologias de auto-redução

Existem duas vertentes principais em auto-redução: forno de cuba e forno de soleira rotativa, também chamado de RHF (sigla em inglês para *Rotary Hearth Furnace*). Países como Alemanha, Japão e EUA vinham utilizando a teoria da redução em fase líquida com o uso de reatores especiais (*Bathing smelting*). Porém, aproximadamente, há 4 anos chegaram a sérios problemas técnicos e se voltaram para a auto-redução e propuseram o RHF.

Quanto ao progresso da auto-redução, pode-se dizer que:

- Teve boa parte de seu desenvolvimento no Brasil;
- A PUC-Rio nos últimos anos, realizou diversos trabalhos de pesquisa, que resultaram em várias dissertações de mestrado e teses de doutorado, em parceria com a empresa que detém o processo brasileiro TecnoRed, reconhecido por organismos independentes (DOE e Arthur D'Little – USA e LCA – Austrália) como o melhor processo emergente de produção de ferro primário.

As tecnologias de auto-redução fazem uso de aglomerados auto-redutores. Esta teoria, que se caracteriza pela formação de ferro metálico simultaneamente em todos os pontos do aglomerado, ganha importância prática quando se verifica (dependendo também de outros fatores, como por exemplo, temperatura da reação, tipo gás redutor, tempo de reação, entre outras variáveis do processo) altos graus de metalização. Aglomerado auto-redutor é uma mistura de um óxido e um agente redutor, aglutinados pela ação de um ligante. Como neste caso, trata-se de redução para obtenção de ferro, o óxido é finos de minério de ferro ou materiais ferrosos e o agente redutor é um material carbonáceo (podendo ser carvão metalúrgico, carvão vegetal, coque de petróleo, etc.). Normalmente Estes aglomerados estão sob a forma de pelotas ou de briquetes e diferem entre si pela forma geométrica e método de aglomeração. Pelotas podem ser obtidas em processo de rolamento ou em discos de pelletização e o tratamento de cura final, caracteriza-se pode ser `a frio. Já no caso dos briquetes, são obtidos por máquinas de prensagem, conhecidas como briquetadoras, operando à frio, ou `a quente.

Quanto aos tipos de ligantes, utilizados em pelotas ou briquetes, podem ser orgânicos, inorgânicos e inorgânicos – orgânicos.

No diagrama da figura 2.5 abaixo constam as principais tecnologias emergentes de auto-redução:

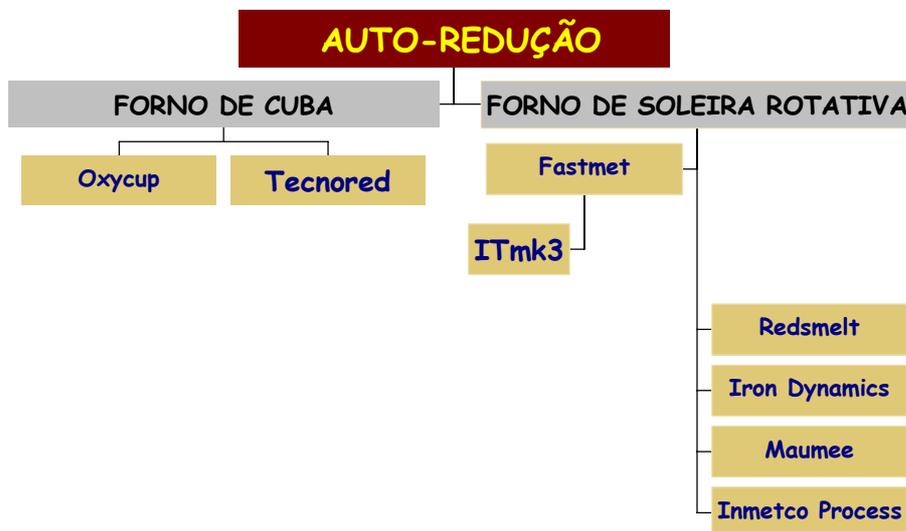


Figura 2.5 - Diagrama com as principais tecnologias emergentes de auto-redução

2.4.1

Forno de cuba

Existem dois processos já demonstrados em planta piloto de auto-redução utilizando fornos de cuba, o Oxycup e o Tecnored. O Processo Tecnored, é uma tecnologia brasileira de competência comprovada, através de campanhas em sua planta piloto de desenvolvimento. Neste processo o produto final é o ferro gusa líquido e usa como carga tanto pelotas como briquetes auto-redutores.

O Processo Tecnored desponta como uma nova tecnologia para a produção de ferro gusa líquido a partir de matérias-primas e insumos de baixo custo. O processo se baseia na redução e fusão de aglomerados auto-redutores de cura à frio em forno de geometria especial, o forno Tecnored, (Figura 2.6) , com custos operacionais e de investimento inferiores aos dos processos tradicionais.

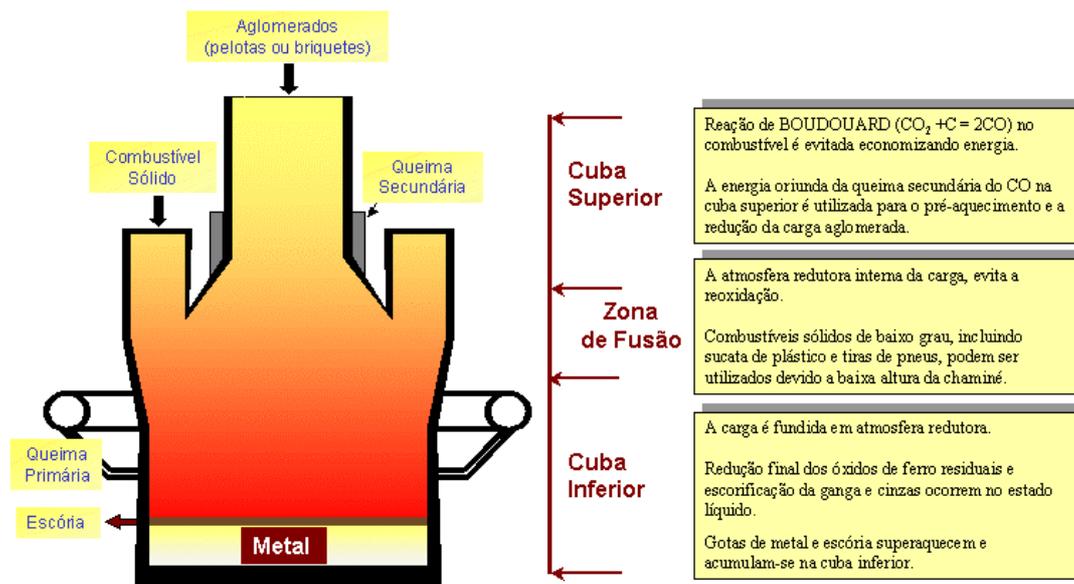
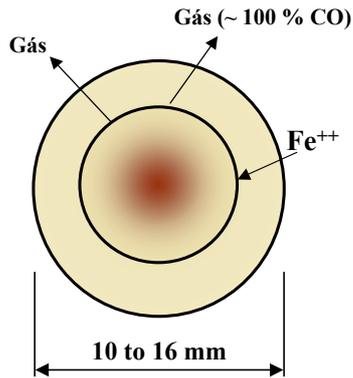


Figura 2.6 – Forno TECNORED de auto-redução

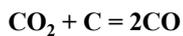
2.4.1.1 Principais características do forno TecnoRED

As pelotas e / ou briquetes empregados no processo são produzidas a partir de uma mistura de finos de minério de ferro ou materiais ferrosos, redutores como por exemplo finos de carvão mineral, finos de carvão vegetal, biomassa ou finos de coque, agentes aglutinantes e fluxantes. A mistura é então aglomerada, em discos de pelotização ou em briquetadora, e em seguida, os aglomerados são curados em equipamentos especiais.

A formação de uma atmosfera redutora dentro dos aglomerados, característica da auto-redução, conforme ilustrado na Figura 2.7 para uma pelota auto-redutora, que resulta em elevadas taxas de redução e impede a reoxidação.



• **Partículas de Carvão**



• **Partículas de Óxido**

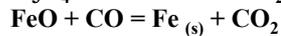
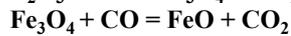
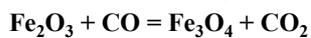


Figura 2.7 - Mecanismo de redução para uma pelota auto-redutora.

Na cuba superior do forno (figura 2.7), as pelotas são pré-aquecidas e ocorre a redução dos óxidos de ferro. A forma pela qual o aglomerado é reduzida é que lhe confere a característica de ser auto-redutora, ou seja, nas partículas de carvão da pelota ocorre a reação do carbono com o CO_2 infiltrante, proveniente da queima do CO com o ar frio das ventaneiras secundárias (superiores) e com o CO_2 produzido pela redução dos óxido de ferro. O CO é gerado pela queima dos combustíveis sólidos alimentados pelos dutos laterais com o oxigênio do ar pré-aquecido soprado pelas ventaneiras primárias (inferiores).

Uma das principais características do forno é a minimização da ocorrência da reação endotérmica de Boudouard, nos combustíveis sólidos. Este importante fato, resulta em uma elevada eficiência térmica do processo e também em uma redução no consumo de combustível.

Na zona de gotejamento ocorrem a fusão das pelotas reduzidas, alguma redução dos óxidos de ferro residuais e também o início da carbonetação do ferro gusa, e a dessulfuração.

Na cuba inferior do reator ocorrem o superaquecimento do metal e da escória até as temperaturas de vazamento (1500°C) e, além disso, também a carbonetação final do ferro gusa, a redução final dos óxidos residuais, e o término das reações de incorporação do enxofre pela escória e do silício ao banho metálico.

O processo Tecored tem mostrado ser uma alternativa promissora para produção de ferro gusa, devido às vantagens que apresenta em relação aos processos tradicionais como a adaptação a insumos de baixo custo, o baixo consumo de energia na aglomeração, além da alta produtividade, eficiência energética, resultando em baixo custo operacional e de investimento.

2.4.2

Forno de soleira rotativa – RHF

Existem diversas tecnologias que usam o RHF, em seus processos. As principais são o Fastmet, ITmk3, Redsmelt, Iron Dynamics, Maumee e Inmetco Process.

Como a tecnologia ITmk3 vem sendo considerada, por seus criadores como “o processo para produção de ferro primário do novo milênio”, por operar em faixas de temperatura de interesse para este estudo e pelo fato das demais tecnologias citadas acima também utilizarem reatores que são fornos de soleira rotativa, diferenciando-se entre si apenas por detalhes, segue uma descrição somente da tecnologia ITmk3 e um breve relato de seu desenvolvimento.

2.4.2.1

ITmk3 – “Processo para o novo milênio”

ITmk3, que simboliza *Ironmaking Technology Mark Three*, é a tecnologia de redução direta mais recente da Kobe Steel e Midrex.

A primeira tecnologia de redução direta, chamada *Heatfast*, foi desenvolvida e testada nos anos 60. O desenvolvimento do processo de redução foi suspenso para concentrar a atenção ao processo de redução via gás natural.

Nos meados de 1990, a Kobe Steel e a Midrex renovaram seus interesses em um processo de redução direta via carbono sólido, e reexaminou a aplicação do *Heatfast Process* para a produção de ferro esponja altamente metalizado, usando um RHF, que foi renomeado como *Fastmet*.

Em 1996, a evolução do desenvolvimento do processo *Fastmet*, resultou no início das pesquisas do processo ITmk3. Uma planta piloto do processo de 4m de diâmetro foi construída em Kakogawa, Japão. Testes foram realizados desde

outubro de 1999 até março de 2000, e novamente em outubro até dezembro de 2000.

O ITmk³, é o único processo de tecnologia, que opera em uma nova área no diagrama Fe-C. Nesta área, pelotas compostas de carbono são reduzidas e fundem-se em torno de 1350°C e o ferro gusa é facilmente separado da escória. A reação no ITmk³ foi estabelecida na fase sólido-líquido de co-existência, que é diferente do tradicional processo de produção de ferro primário via RHF. A fusão ocorre após a redução, e o FeO residual é menor que 2%.

Já que o processo separa metal e escória em uma etapa, efetivamente concentra o minério de ferro. Isto abre a possibilidade de utilização de minério de baixo teor como das plantas de beneficiamento ; entretanto, o consumo de energia por tonelada de ferro esponja aumenta quando processa minério de ferro de baixa qualidade. Todo o ferro contido no óxido é convertido em ferro metálico.

ITmk³ é muito flexível em relação às fontes de carbono; o processo pode usar carvão, coque de petróleo ou outros materiais carboníferos.

O fluxograma, assim como a disposição dos equipamentos, do ITmk³ é mostrado na figura 2.8, a seguir:

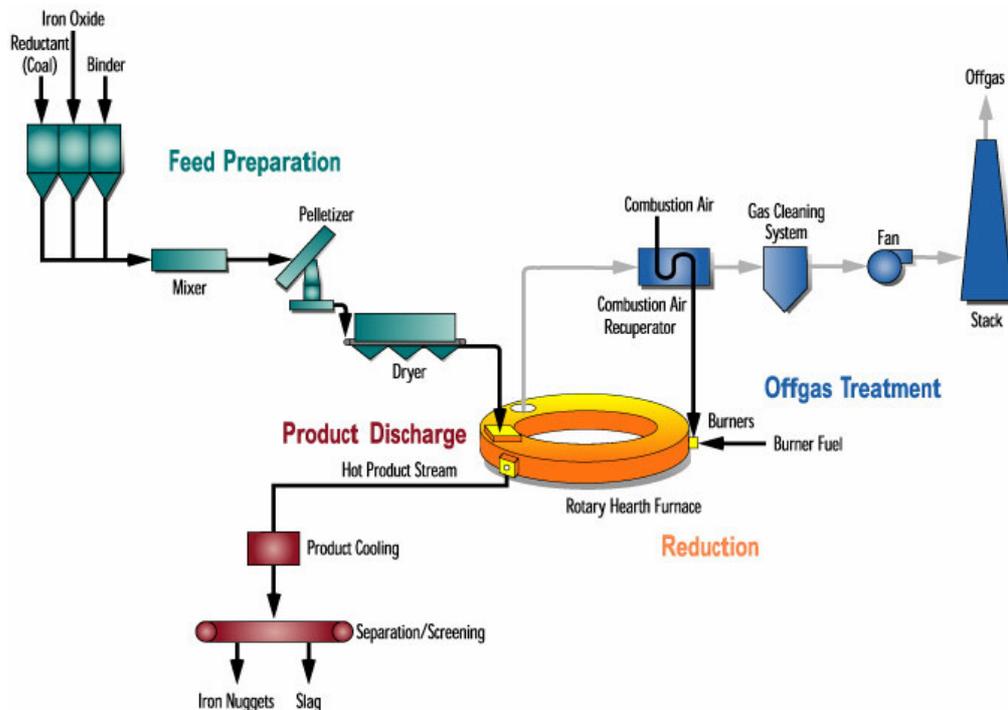


Figura 2.8 - Fluxograma do ITmk³

ITmk3 fornece um número de benefícios contra as convencionais tecnologias para produção de ferro primário:

- Redução e separação da escória ocorrem em uma única etapa;
- Temperatura de super aquecimento não são necessárias;
- Não há ataque significativo do FeO ao refratário;
- Escória é separada do metal;
- Finos de minério, inclusive de baixo teor, podem ser usados;
- processo simples, baixo custo de investimento, baixo custo de produção, flexibilidade de seleção de minério de ferro e flexibilidade de seleção de agente redutor.

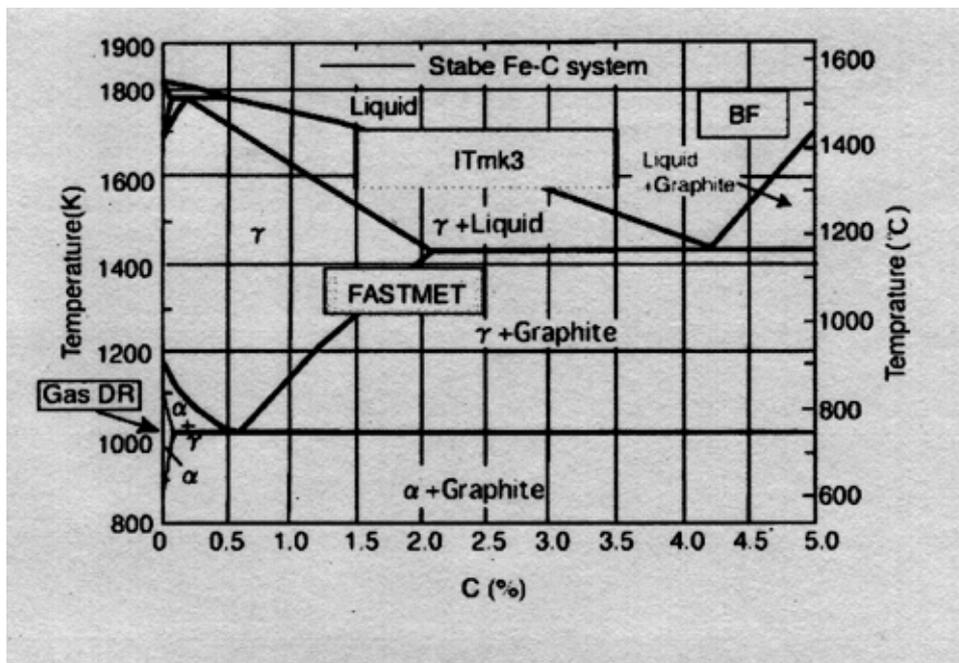


Figura 2.9 - Diagrama de fase Fe-C, mostrando a faixa de operação de algumas tecnologias

Na etapa de redução, 2 reações ocorrem dentro da pelota:



Reação (2.27) é endotérmica, ativada em temperaturas normalmente acima de 1000°C e requer aporte térmico para manter a temperatura do processo constante. Quando o grau de redução atinge cerca de 95% ou mais ferro metálico é observado, indicando que houve carbonetação e fusão. Usando este mecanismo

de reação e um *Fastmet* com pelotas compostas de minério de ferro e carbono como matéria-prima, o ITmk3 produz um *nugget* de ferro como produto em forma sólida que é similar ao ferro gusa com 3 a 4% C.

2.4.2.2 Características do produto

O *nugget* de ferro produzido no ITmk3 tem muitas vantagens, incluindo: produto puro sem escória, controlável quantidade de carbono, não há re-oxidação nem geração de finos, fácil manuseio e transporte.

O nível de carbono é controlável pela entrada (admissão) de carbono e pelo padrão de aquecimento, com a quantidade máxima de carbono de 3,5%. A quantidade de silício, magnésio e fósforo no produto depende da seleção de matéria-prima. O nível de enxofre no produto também depende da quantidade de enxofre no carvão; Embora, o processo tenha uma boa chance de reduzir o nível de enxofre remanescente no *nugget* de ferro acordo com a faixa aceitável.

O produto final não reoxida e não gera finos. Portanto, é muito mais fácil manusear e transportar que o DRI e HBI.

2.5 Rota tradicional versus novas tecnologias : meta das tecnologias emergentes

Como já dito anteriormente o alto-forno tem sido o principal reator de produção de ferro primário nos últimos tempos e parece que permanecerá por vários anos. O alto-forno apresenta boa produtividade e eficiência principalmente por causa de seu fluxo de gás em contra corrente, gerado internamente conferindo um bom modelo de contato para a redução/fusão. Apesar disso, estrategistas e pesquisadores, constantemente planejam substituí-lo com um novo reator que satisfaça às novas necessidades atuais técnicas, econômicas e ambientais.

A seguir são apresentados alguns problemas e as soluções tecnológicas propostas pelos processo emergentes:

- Para matérias-primas de baixa qualidade : o desenvolvimento de baixo forno de cuba;

- Para menores incrementos no aumento da capacidade de uma planta, e falta de carvão coqueificável: o desenvolvimento do forno rotativo para produzir DRI (ferro esponja);
- Para a eliminação de etapa de preparação da matéria-prima : o desenvolvimento da redução em fase líquida;
- Para falta de carvão coqueificável ou para evitar o processo de coqueificação : o desenvolvimento do processo COREX.

O desenvolvimento das novas tecnologias de produção de ferro primário, tem como principal sustentáculo a atenuação, ou mesmo eliminação dos pontos críticos ainda encontrados na rota tradicional.

Assim, os principais objetivos das novas tecnologias de produção de ferro primário são:

- a) Eliminar as coquearias: pressões ambientais recaem sobre as coquearias, a composição dos voláteis que escapam para atmosfera preocupa mais que o volume; instalações de sistemas de exaustão podem elevar ainda mais o custo de investimento na coquearia; fases de enformamento, coqueificação (vazamentos) e o apagamento convencional de coque podem levar à atmosfera entre 550 a 1100g de partículas por toneladas de coque. A instalação de sistema de apagamento a seco, que pode reduzir entre 10 e 50g este número, eleva em mais algumas dezenas de dólares por tonelada o investimento necessário à coquearia;
- b) Eliminar as sinterizações: uma máquina de sinterização moderna e muito bem operada, operando com precipitador eletrostático, emite cerca de 20mg de sólidos em suspensão/Nm³ de gases de processo ou cerca de 82g/t de sinter ou ainda 107 g/t de gusa. Uma máquina sem precipitador pode produzir 10 vezes mais particulados em suspensão.
- c) Utilizar grande variedade de carvões, inclusive não coqueificáveis, chegando-se a consumos energéticos, no mínimo comparáveis àqueles obtidos nos altos-fornos;
- d) Apresentar elevadas produtividades;

- e) Produzir ferro primário de qualidade;
- f) Ser simples, flexível e operado com grande disponibilidade;
- g) Apresentar menor impacto ambiental, atendendo as exigências de controle de emissões.

Naturalmente, não se pensa em substituir os altos-fornos existentes por algum processo alternativo, mas sim introduzi-los paulatinamente no cenário atual, até que algum processo consiga suplantá-los, a níveis de produção e sobretudo economicamente, a rota hoje praticada. Portanto, é de se esperar que o impacto desses processos sobre a competitividade do aço seja pequeno, ao menos atualmente.

A capacidade para a qualidade está associada à necessidade de manter o aço competitivo em relação aos demais materiais. Na verdade a pressão de mercado se faz de uma forma muito violenta, através de outros produtos, que não são derivados do ferro. Assim, uma enorme gama de produtos, tais como polímeros, não metálicos, cerâmicos, vidro e até derivados de celulose hoje são concorrentes do aço. De uma maneira geral, a rota tradicional de produção de aço via alto-forno e conversor a oxigênio atende a esta competitividade graças a uma infinidade de processos auxiliares desenvolvidos mais recentemente envolvendo tratamento de gusa para dessulfuração, dessiliciação, desfosforação e tratamento do aço na panela, em desgaseificadores, entre outros. Esses processos significam custos adicionais de capital, que por serem elevados, acabam por tornar o conjunto de instalações pouco flexível.

A busca pela inovação tecnológica com vistas a atender as exigências dos novos cenários constituem a essência dos novos processos. O processo ideal será aquele que não apresentasse, como já dito anteriormente, nenhum dos pontos fracos do alto-forno ou dos processos de redução direta, mantendo os pontos fortes de ambos.

2.6

Aspectos ambientais e os processos de auto-redução : geração e reciclagem de resíduos

Os processos de produção de ferro primário e aço geram, anualmente, em cerca de 30 – 40 milhões de toneladas de pó recicláveis e 140 – 150 milhões de toneladas de escória. Na planta integrada de aço, em torno de 80% de resíduos são reciclados como matéria-prima para a planta de sinterização. Tomando por base a produção mundial de 1999, estima-se que a geração de resíduos neste ano ficou em torno de 500 milhões de toneladas. Basicamente 50% destes materiais são escórias de altos-fornos e de aciaria, sendo a outra metade composta de pós, lamas, borras e refratários.

A tabela 2.3 abaixo, mostra o atual destino destes resíduos e as alternativas de reciclagem. A maioria destes resíduos à base de ferro são, hoje em dia, reciclados em planta de sinterização.

Tabela 2.3 - Destino dos principais resíduos sólidos recicláveis da produção de ferro primário e aço.

	destino	Observações	% massa	Reciclagem alternativa
Pó de alto-forno	100% sinterização	< permeabilidade	41% Fe e 26% C	Redutor em pelotas
Lama de alto-forno	50% sinterização	Função de %Zn	37% Fe e 30% C	Redutor em pelotas
Pó de sinterização	100% sinterização	< permeabilidade		Substituir sucata
Fino de coque	Sinterização			Substituir sucata
Lama de convertedor LD fração grossa	15% reciclada	Função de %Zn	87% Fe onde 85% metal	Substituir sucata
Lama de convertedor LD fração fina	11% comercializada 42% aterro		60% Fe onde 32% metal	Substituir sucata
Lama de moinha			65% Fe	
Carepa	83% reciclada	Óleo poderia ser < 2%	74% Fe	Substituir sucata
Pó de forno elétrico à arco	25% comercializada	Metais pesados (resíduo perigo)	30 – 50 % Zn	Recuperação de Zn

Embora a reciclagem da maior parte (80%) dos resíduos sólidos ricos em ferro via sinterização seja uma prática siderúrgica comum, devido principalmente

às características granulométricas dos mesmos, tal prática não é a mais recomendada, por diminuir a permeabilidade do leito da carga e, conseqüentemente, a perda da produtividade da sinterização.

A pelotização de tais resíduos, via pelotas auto-redutoras, parece ser uma rota atraente, visando a reciclagem dos mesmos, pois: 1) por simples desintegração ou eventual moagem e/ou classificação se obtém uma matéria-prima apta à pelotização ou à briquetagem; 2) o redutor pode ser finos de coque ou resíduos ricos em carbono.

Dentre as tecnologias pirometalúrgicas potenciais à reciclagem de resíduos sólidos siderúrgicos, a tecnologia de auto-redução é uma possível alternativa. Em tal rota, dois produtos são obtidos: a) o ferro esponja, DRI (por exemplo, processos *Fastmet / Inmetco*) ou b) gusa líquido, por exemplo, o Processo Tecnoired .