

1. Introdução

Nos diversos processos de redução de minérios que empregam o carvão como redutor, bem como nos processos de gaseificação do carvão, a reação do gás carbônico com o carbono é de grande importância por ser responsável pela produção de monóxido de carbono o qual constitui a atmosfera redutora necessária (LEISTER, H. 1960). A reação entre o gás carbônico e o carbono é uma reação heterogênea conhecida pelo nome de reação de Boudouard, e que pode ser representada por:



Tendo em vista o consumo de carbono e a produção de monóxido de carbono nos processos, torna-se importante um estudo cinético da reação de Boudouard. A velocidade da reação de Boudouard para uma determinada amostra de carvão caracteriza aquilo que passamos a chamar de “*reatividade frente ao CO₂*” ou, neste trabalho de teses, simplesmente reatividade.

A reatividade de carvões e coques tem sido determinada, em especial na Alemanha, através de um método proposto por Koppers e para o qual varias modificações tem sido sugeridas. Basicamente os ensaios de reatividade devem consistir em executar a reação de Boudouard isotermicamente e procurar medir a velocidade de reação pela análise dos gases produzidos (HEDDEN, K. 1960)

A reatividade é um parâmetro importante na operação de:

1. Alto forno,
2. Forno de redução direta
3. Gaseificador.

No primeiro caso, na operação de um alto forno, se requer de um coque com uma reatividade baixa, pois caso contraria haverá o risco de um consumo excessivo de coque (PETERS, W. 1961). Já nos outros casos, para o forno de redução direta e para o gaseificador, é requerida uma elevada reatividade visando o rendimento do processo, No presente trabalho faremos um estudo da im-

portância da reação de Boudouard na redução de minérios de ferro em alto forno por ser o responsável cerca do 60% do aço produzido mundialmente.

1.1. Alto-Forno

Nos altos-fornos usam-se como matéria-prima uma carga metálica (minério de ferro, pelota e sinter), combustível (coque ou carvão vegetal) e fundentes (Calcário, Dolomita e Quartzo), variando de acordo com o alto-forno e a própria matéria-prima. Eventualmente alguns altos-fornos prescindem do uso de fundentes, usando para isto carga metálica aglomerada auto-fundente. A redução do óxido de ferro se processa à medida que as matérias-primas descem em contracorrente em relação aos gases, provenientes da queima do carbono com o oxigênio do ar aquecido soprado pelas ventaneiras (ARAUJO, L. 2008). Os produtos formados pela interação e reações entre gases e matérias primas são escória, ferro-gusa, gases, poeira e lama.

O alto forno possui zonas características internas figura1 que foram definidas na década de 70 no Japão.

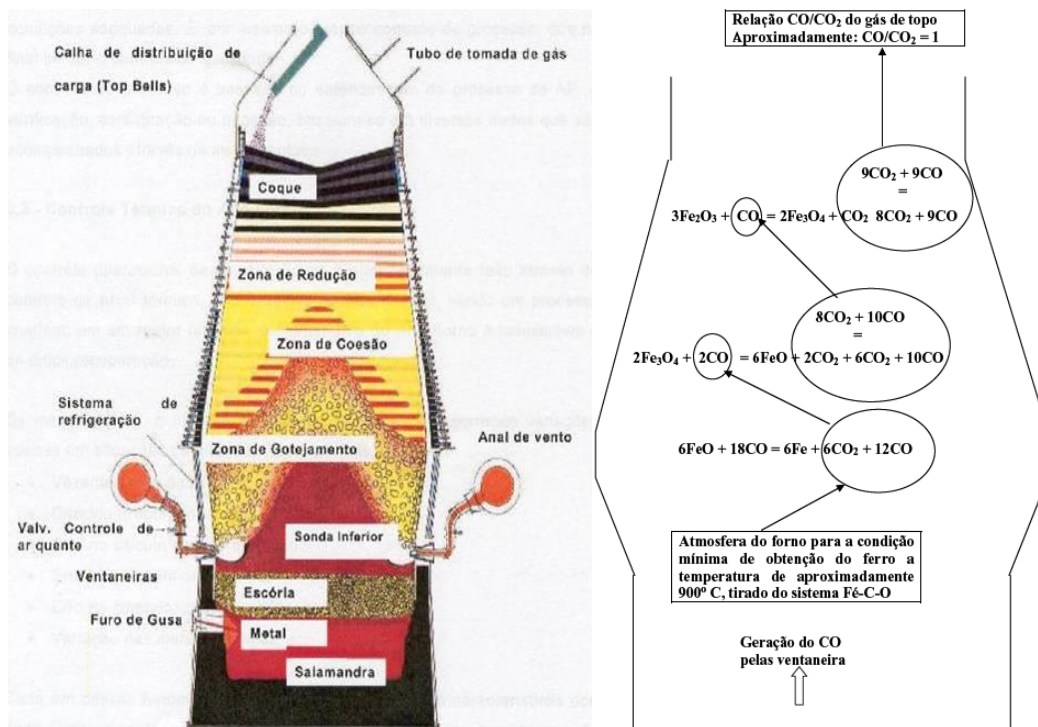


Figura 1 - Zonas de Alto-Forno, b) atmosfera gasosa na redução do minério de ferro de um alto-forno. (Fonte: MOURÃO, M. 2007)

1.1.1.

Características principais de cada zona interna do Alto Forno

As características principais de cada zona interna são:

1.1.1.1.

Zona Granular

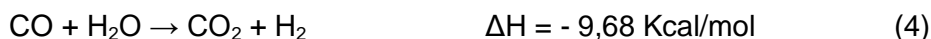
É a região onde o minério e coque ou carvão vegetal, descem como carga sólida, ela engloba a zona de reserva térmica e química. Inicialmente, o mineral de hematita (Fe_2O_3) é reduzido a magnetita (Fe_3O_4) pela ação do gás redutor CO logo após o carregamento no topo. Durante a descida de carga, ainda na cuba a magnetita continua reagindo com o CO formando então o óxido de ferro wustita (FeO). Finalmente, por volta de 1000°C , logo no início da zona coesiva ou zona de amolecimento e fusão, a wustita reduz a ferro metálico. Esta região utiliza a carga térmica e o potencial redutor dos gases provenientes das regiões inferiores. Portanto, as reações de redução são feitas sem consumo de carbono. A temperatura nesta região varia de 200 a 1000°C .

Reações:

Para temperaturas entre 200 a 950°C , ocorre preaquecimento da carga e secagem e redução indireta dos minérios, ou seja:



Para temperaturas à 900°C ocorre a calcinação do calcário e as seguintes reações:



Para temperaturas entre 950°C e 1000°C situa-se a zona de reserva térmica e química, e a seguinte reação está em equilíbrio termodinâmico.



O coque nessa região funciona como fonte de calor e como agente redutor, é ele que vai favorecer a permeabilidade para a passagem de gases e líquidos dentro do alto-forno. Sendo assim deve se evitar ao máximo sua degradação, pois isso pode implicar em problemas operacionais. A figura 2 mostra o comportamento do escoamento gasoso dentro do forno.

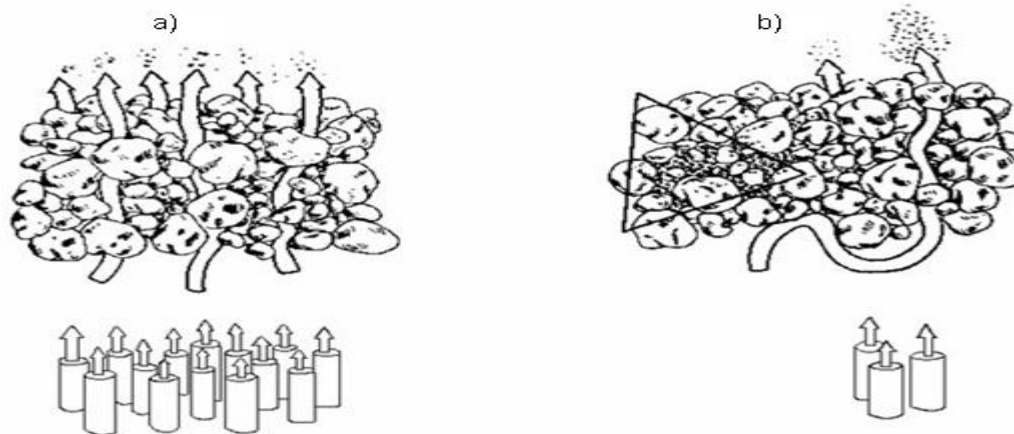


Figura 2 - Escoamento (a) situação ideal para passagem gasosa; (b) Situação não ideal para passagem gasosa devido ao acumulo de finos (Fonte: Arcelor Mittal Tubarão).

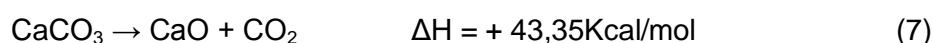
1.1.1.2.

Zona Coesiva ou Zona de Amolecimento e Fusão (1000 a 1450°C)

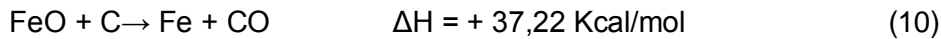
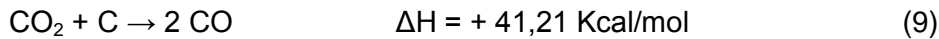
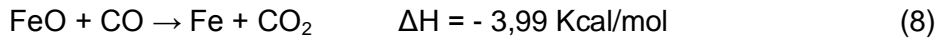
A zona coesiva do alto forno situa-se na faixa de temperatura compreendida entre o início de amolecimento e a fusão da carga metálica. O seu perfil depende da distribuição de fluxo gasoso no interior do alto forno, que, por sua vez, depende da relação minério/coque ao longo do diâmetro do forno (MOURAO, M. 2007).

Nesta região os minérios amolecem e fundem, a camada de coque permanece sólida permitindo o escoamento do fluxo gasoso para as partes superiores (cuba) do alto forno (janelas de coque). Aparece a formação de ferro metálico e escória primária líquida com baixo ponto de fusão (1300°C) e com alto teor de FeO, até 40%. Nesta região ocorre a reação de Boudouard altamente endotérmica. Portanto, redução do óxido de ferro nesta região implica em aumento de consumo de carbono e calor.

Reações:



A redução direta que ocorre nesta região é resultado da soma das seguintes reações:



Formação da escória primária:



A composição da escória primária é a seguinte:

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO	MnO
25,6%	8,5%	27,9%	3,2%	25,4%	8,88%

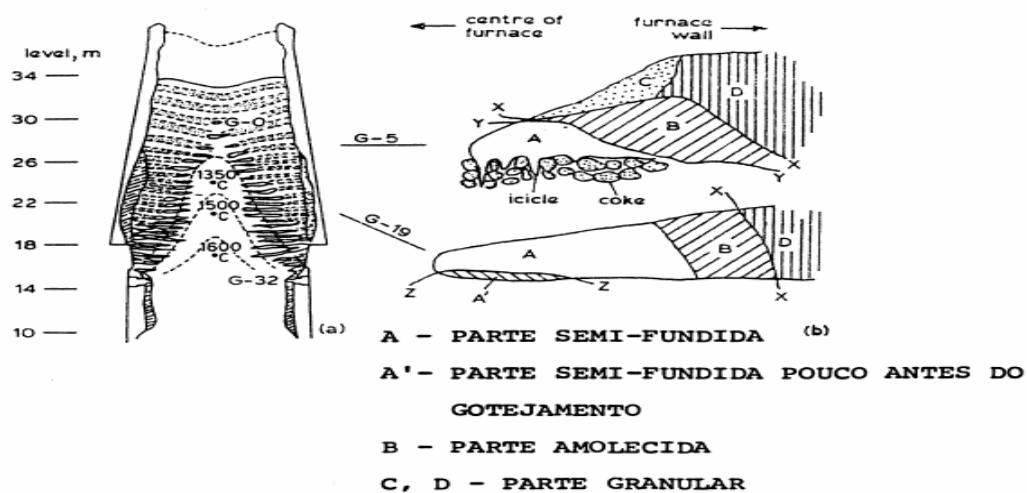


Figura 3 - Formação da estrutura da camada coesiva do alto forno (Fonte: PIMENTEL, F. et al. 2007).

A figura 3 é nessa região onde existe uma forte gradiente térmica. É também a região onde está localizada a maior perda de carga, devido à resistência ao escoamento gasoso.

Na figura 4, observa-se que nesta região oferece a maior resistência à passagem dos gases redutores, sendo responsável por cerca de 50% da perda de pressão. Se observa que a disposição da carga em camadas alternadas de coque e minérios ocorre até a zona coesiva.

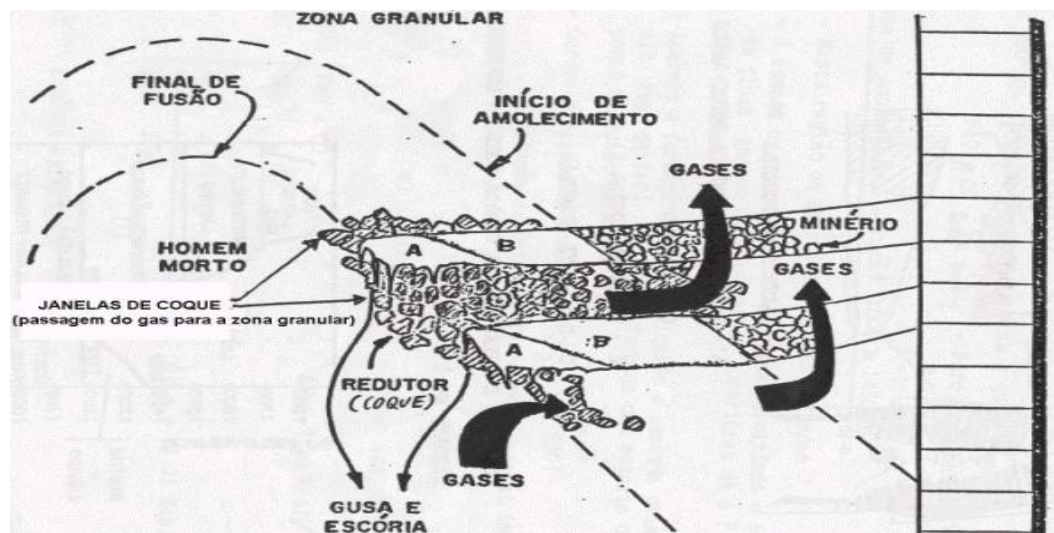


Figura 4 - Esquema da distribuição de carga da Zona de amolecimento e fusão (zona coesiva) em um alto forno (PIMENTEL, F. et al. 2007).

1.1.1.3. Zona de Gotejamento (1400°C a 1800°C)

Localizada abaixo da zona coesiva, contém na forma sólida, em cujos interstícios gotejam o gusa e a escória. Esta zona é dividida em duas subzonas: a zona de “coque ativo” que compreende a porção de coque que rola em direção às ventaneiras para ser queimado, e a “zona de coque inativo”, também denominada de “homem morto”, cujo coque não rola em direção às ventaneiras e é consumido basicamente pela incorporação de carbono ao gusa. Esta porção de coque tem sobre si grande parte do peso de toda a coluna de carga do alto forno, e, dependendo da relação de forças entre o peso de carga e o empuxo exercido pelo gusa, escória e ar soprado, pode ser ou não apoiada no fundo do cadinho. Durante a descida das gotas de gusa para o cadinho, acontecem importantes reações que incorporam os elementos de liga ao gusa (MOURÃO, M. 2007).

O metal e a escória líquidos descem sob um leito poroso de coque em contra corrente com o gás redutor. Nesta região ocorre a redução das impurezas do minério e parte do FeO conteúdo na escória (redução rápida do FeO da escória para teores de 5%) e a formação da escória secundária com dissolução do CaO.

Reações:



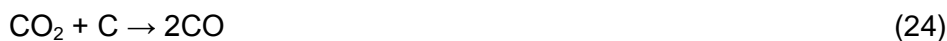
1.1.1.4. Zona de Combustão (2000°C)

O ar quente soprado pelas ventaneiras, na parte superior do cadinho, faz o coque entrar em combustão elevando a temperatura acima de 1900°C na zona de combustão e os gases resultantes sobem aquecendo toda a carga.

Reações:



Em presença de muito carbono (atmosfera redutora) e em temperaturas acima de 1000°C o gás CO₂ resultante da combustão do coque com o ar, reage com o carbono formando o gás redutor CO.



O CO em ascensão é o principal agente redutor do minério de ferro. Ocorre também a formação da escória final com a dissolução da cal que não foi incorporada na rampa e a absorção de cinza do coque (SiO₂). Na região em frente às ventaneiras denominada zona de combustão, o ar quente soprado por elas promove a combustão do carvão formando o gás CO e grande quantidade de

calor. À medida que o gás sobe através da carga, esse calor é transferido para a mesma e ocorrem as reações de redução.

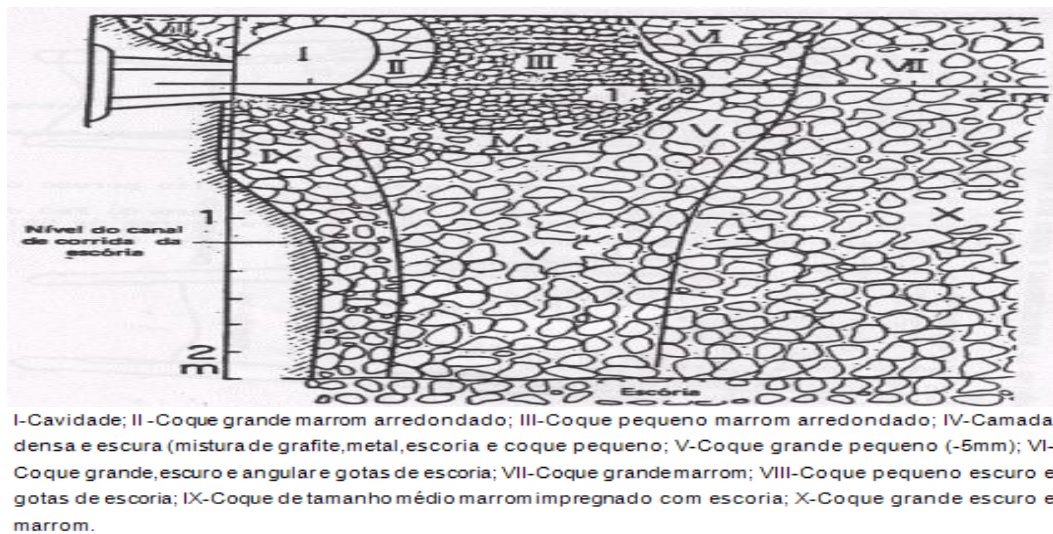


Figura 5 - Esquema de uma seção vertical a uma ventaneira de alto forno.

1.1.1.5. Zona do Cadinho

É a região localizada na base do alto-forno, próximo ao furo por onde se drena o gusa. Esta região é altamente crítica para a operação do equipamento, devido a um fator importante detalhado a seguir:

O contato permanente com o gusa líquido torna esta área altamente suscetível a desgaste. A construção do cadinho é realizada de modo a minimizar este efeito, e no caso do alto-forno foram utilizados blocos de carbono de alta resistência em suas paredes e na base, além de uma camada de material cerâmico sobre a base. Com a ajuda do sistema de refrigeração busca-se obter nesta área uma camada de material solidificado (gusa resfriado) sobre os blocos de carbono, impedindo o contato do gusa líquido sobre estes blocos e minimizando o seu desgaste. No cadinho ainda ocorrem importantes reações entre as fases metálicas e escorificadas, tal como a dêsulfuração do gusa (CAMPOS, V.1984).

1.1.2. Reações internas no Alto Forno

De acordo com as reações internas, o alto-forno pode ser dividido em zonas, conforme a figura 6.

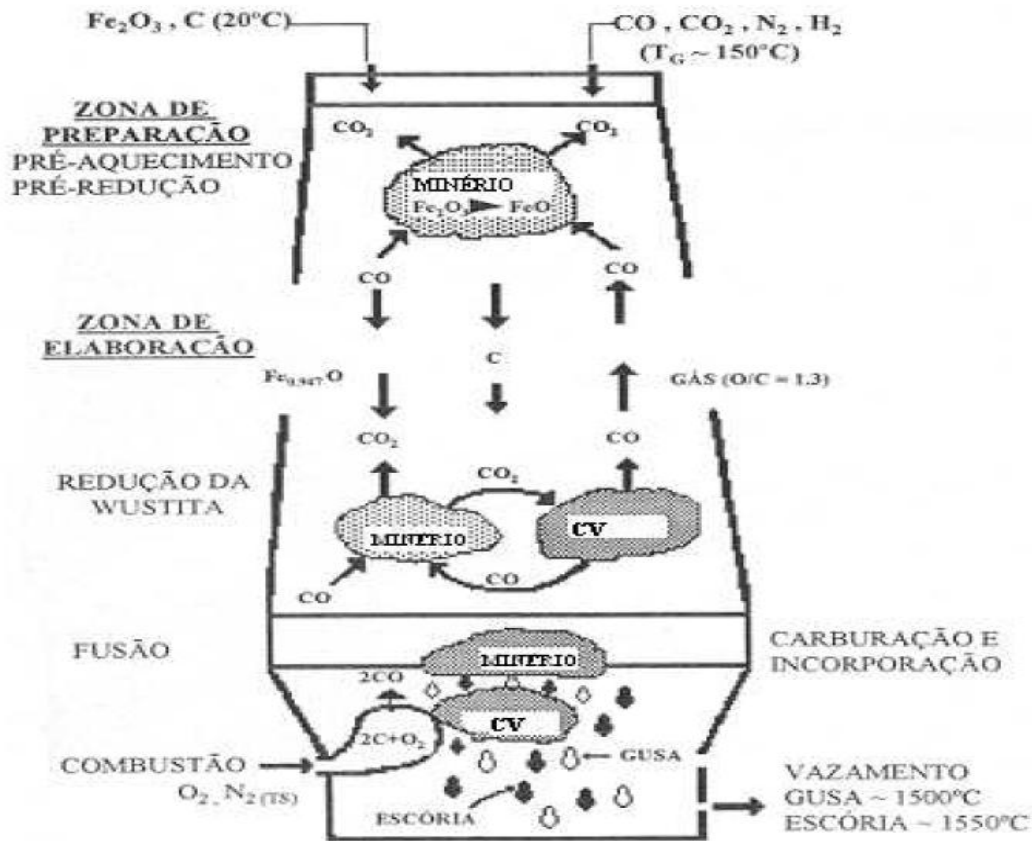


Figura 6- Disposição das cargas no interior do alto-forno (Fonte: Adaptado de ARAÚJO, L. 2008)

1.1.3. Importância da Reação de Boudouard no alto forno

Mediante a análise dessa curva da figura 7 podemos tirar algumas conclusões:

1. Gás com uma composição acima da curva de equilíbrio tende a decompor o CO e formar CO_2 e C , ficando na área de deposição do carbono;
2. Gás com uma composição abaixo da curva de equilíbrio favorece a reação do CO_2 e C , formando assim o gás redutor CO , ficando na área de gaseificação do carbono.

Observa-se que a reação de solution-loss à medida que vai reduzindo os óxidos vai perdendo calor por ser uma reação endotérmica, com isso o gás redutor vai perdendo calor à medida que sobem em direção ao topo do forno. (PI-MENTEL, F. et. al. 2007), em um alto-forno a coque, quando os gases chegam a 950°C , a reação de solution-loss deixa de ocorrer, não reagindo mais com a carga sólida do forno, a não ser, que encontre uma carga mais fria para reagir.

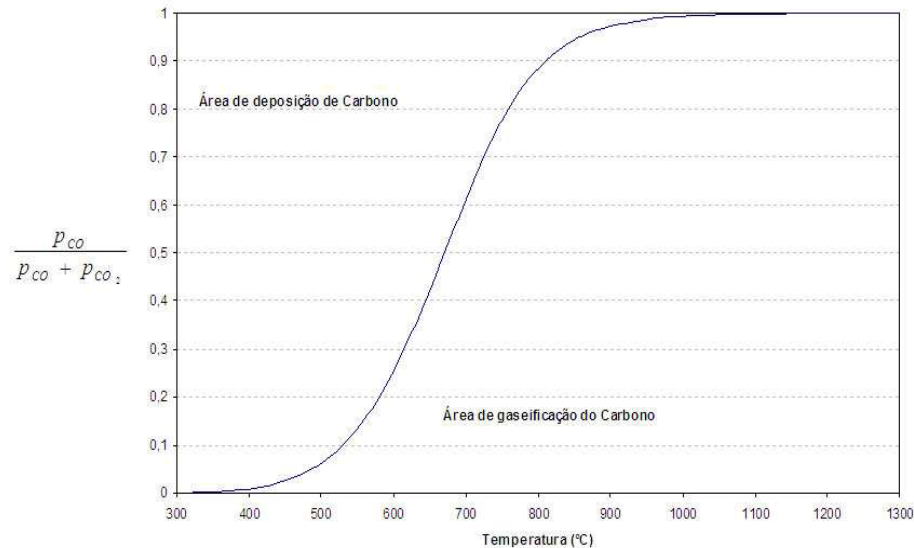


Figura 7 - Sistema C-O, Curva de Boudouard (Fonte: PIMENTEL, F.et.al (2007)).

O regime de trocas térmicas no alto forno, aliado às condições termodinâmicas e cinéticas impostas pela reação de Boudouard, permite a divisão do forno em duas zonas. Estas zonas possuem características tão distintas que é possível tratá-las como reatores diferentes, a saber:

1. Zona de preparação: onde o carbono do coque praticamente não reage, constituindo um material inerte;
2. Zona de elaboração: onde o carbono do coque reage com CO_2 restituindo o poder redutor do gás através da reação de Boudouard.

A existência de uma temperatura crítica do ponto de vista cinético, abaixo da qual o carbono do coque não reage com os gases, é importante pelo fato de o coque ser o maior componente de custo da gusa. É portanto, transferir o máximo possível de oxigênio da carga ferrífera aos gases, antes que o carbono passe a ser gaseificado, ou seja, na zona de preparação .

A delimitação entre as zonas de preparação e elaboração pode ser melhor entendida observando-se a figura 8, que mostra, em um diagrama de equilíbrio Fe-C-O, as variações típicas das condições internas do alto forno, na forma de uma linha pontilhada, desde a zona de combustão até o topo do forno. O ponto "A" na figura corresponde ao gás que sai da zona de combustão, com alto potencial redutor à medida que as reações de redução se processam, o potencial redutor do gás cai, bem como a temperatura, e o gás que entra na zona de pre-

paração, cuja composição é representada pelo ponto “B”, está localizado exatamente “Fe-Fe”, no caso de haver tempo suficiente para a redução completa dos óxidos de ferro para wustita na zona de preparação existindo a zona de reserva térmica, onde a temperatura é constante, o gás ao reduzir a carga ferrífera, atinge o ponto “C”. Continuando sua ascendência no forno, o gás continuará a se resfriar a partir do ponto “C”, estando ainda sobre o campo de estabilidade do ferro e havendo condições cinéticas favoráveis, pode ser produzida também alguma quantidade de ferro. O ponto “E” fornece a composição dos gases de topo de forno.

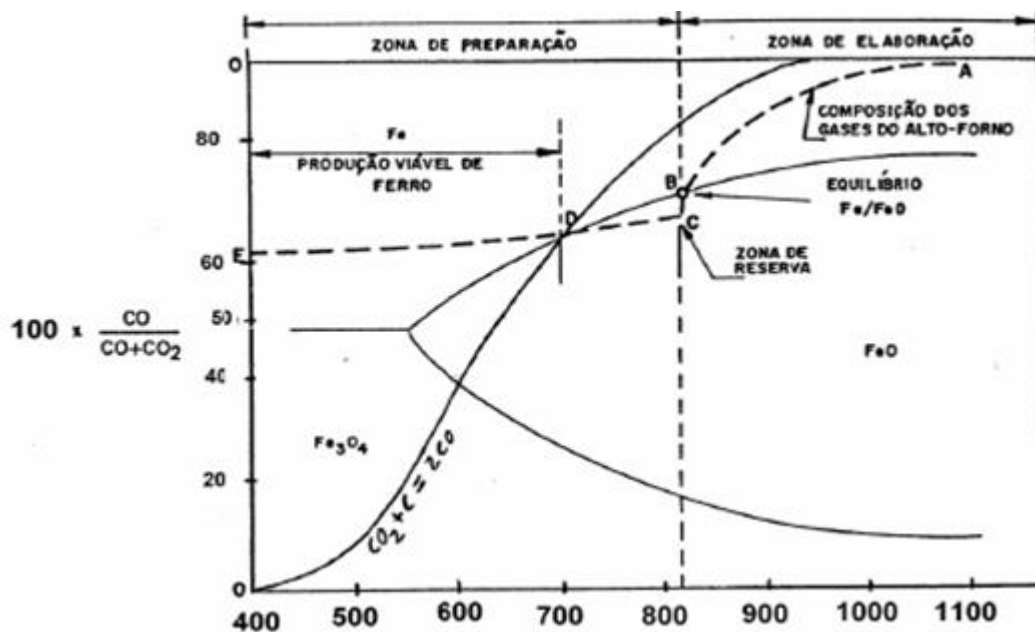


Figura 8 - Diagrama de Equilíbrio Fe-C-O indicando a composição dos gases. (Fonte: CAMPOS, V. 1984)

1.1.3.1. Efeito da Pressão sobre a Reação de Boudouard

Na reação de Boudouard um volume de CO_2 produz dois volumes de CO à pressão constante, logo esta reação causará um aumento na pressão total do sistema. Se o sistema C-O estiver em equilíbrio, a pressão aumentando, acarretará em uma resposta do sistema no sentido de aliviar a pressão, decompondo o CO em CO_2 e C. Para manter a mesma relação CO/CO_2 , em pressões maiores, a temperatura aumentaria.

$P_{CO} + P_{CO_2}$ no alto forno em média é 0,6 a 0,7 atm 40% de pressão total, 40% de (CO + CO₂)

A estabilidade de CO diminui com o abaixamento da temperatura e o máximo de instabilidade é entre $T = 600$ a 800°C ;

A velocidade de decomposição do CO torna-se muito lenta para $T < 400^\circ\text{C}$ e praticamente o CO não mais se decompõe (somente em presença de catalisador ex. Ferro). O CO (é estável em $T > 850^\circ\text{C}$)



Em suma, para aumentos de pressão a curva de equilíbrio da reação de Boudouard desloca-se para à direita, e vice-versa, conforme mostra a figura 9.

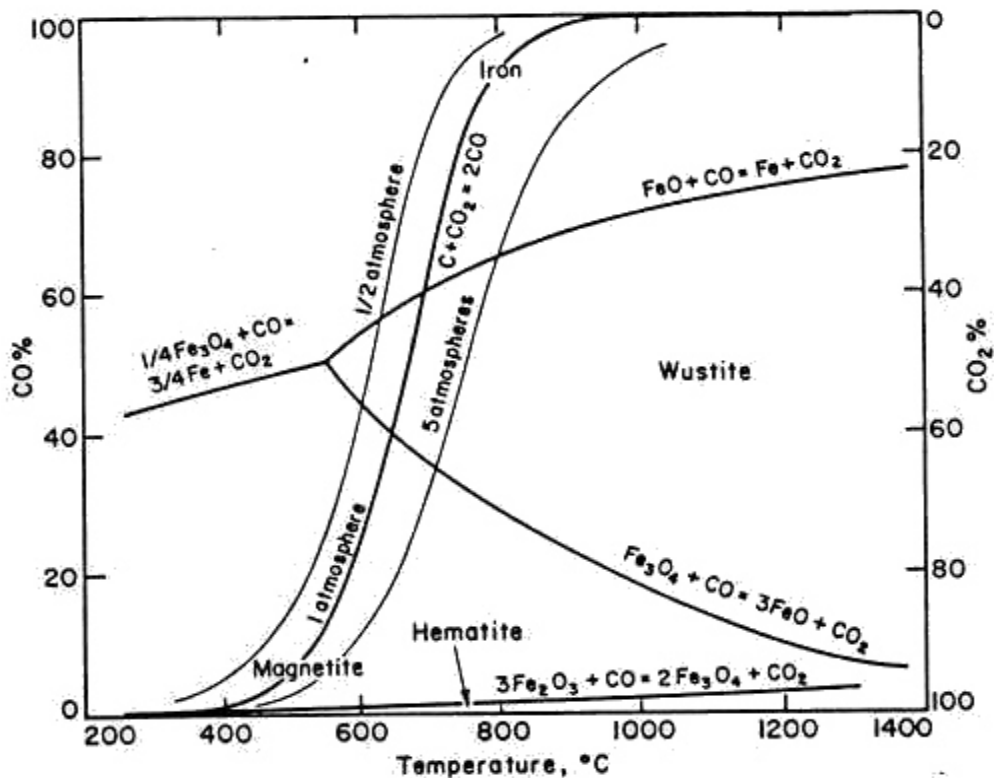


Figura 9 - Efeito da variação na pressão sobre o equilíbrio da reação de Boudouard

1.1.3.2. 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, que para diferentes regimes de temperatura correspondem diferentes etapas limitantes da reação. À baixas temperaturas, a velocidade depende da reação química. A temperatura média e mais alta, 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 já foram propostos, sendo que, atualmente, é aceito o seguinte mecanismo básico de reação:

1. Troca reversível de oxigênio entre o CO_2 da fase gasosa e a superfície de carbono:



2. Dessorção irreversível do CO para fase gasosa após a reação entre oxigênio adsorvido e a superfície de carbono:



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

1.1.3.3.

Diagrama de Chaudron na redução de óxidos de Ferro e a Reação de Boudouard.

A curva da reação de Boudouard ($\text{CO}_2 + \text{C} \leftrightarrow 2\text{CO}$), responsável por definir o equilíbrio entre o carbono e as suas fases gasosas CO e CO_2 , também é projetada sobre o diagrama de Chaudron. A curva da reação de Boudouard apresenta um papel de grande importância no estudo de redução dos óxidos de ferro, uma vez que, em determinadas condições, é a etapa limitante do processo de redução. Quando isto acontece, o equilíbrio da fase gasosa na auto-redução segue aproximadamente a relação CO/CO_2 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.

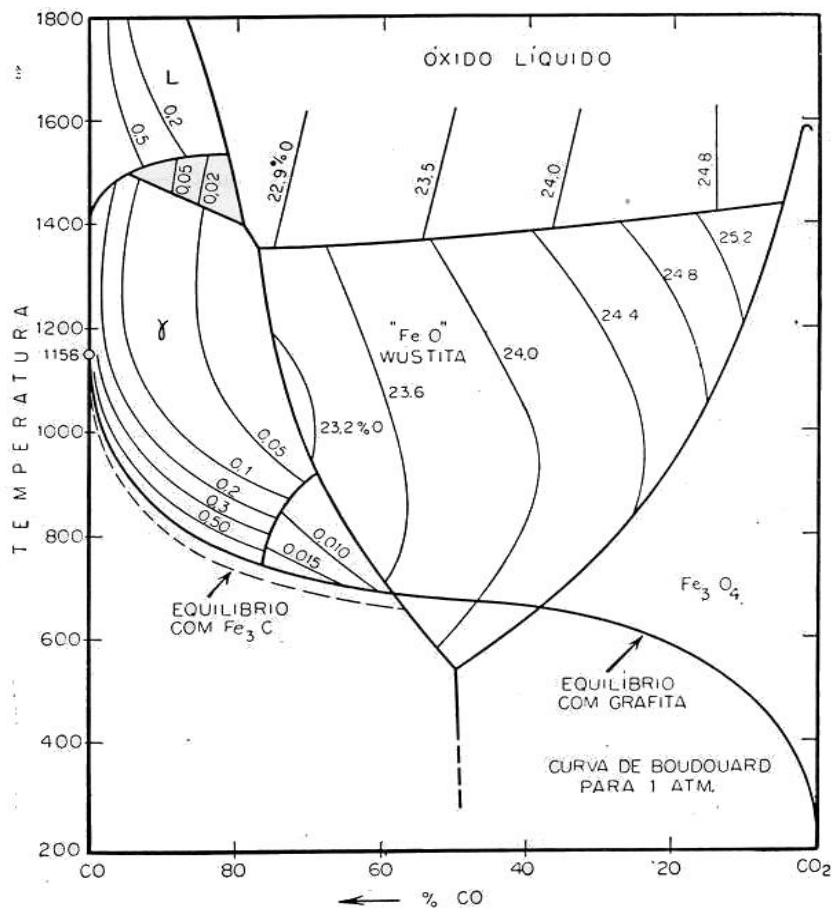


Figura 10- Diagrama de Chaudron (Oxi-redução)

A figura 10 mostra as áreas em que as fases estão estáveis, para uma pressão das fases gasosas igual a 1 atm. Estas áreas são conhecidas como campos de predominância. Por exemplo, à temperatura de 800°C, com a fase gasosa contendo 20% de CO, a fase estável é a magnetita. Isto significa que, se a composição do gás permanecer constante, a reação 28.



irá ocorrer no sentido indicado, ou seja, a hematita será reduzida a magnetita, mas as reações 29 e 30



Irão ocorrer no sentido contrário ao indicado, oxidando o ferro e a wustita para magnetita. O diagrama de Chaudron fornece as fronteiras de ocorrência dos óxidos de ferro e do ferro metálico, em função da temperatura e do potencial reductor da atmosfera gasosa. Pode-se então a partir de qualquer temperatura, definir-se a relação CO/CO_2 necessária para que as reações de redução ocorram até cada estado de oxidação possível (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $\text{Fe}_{(1-y)}\text{O}$ e Fe).

Neste diagrama, à esquerda da curva de Boudouard (baixas temperaturas), o dióxido de carbono (CO_2) é a fase gasosa estável. Neste caso, o monóxido de carbono (CO) tende a se decompor em CO_2 e Carbono, ou seja, reação reversa de Boudouard. Para maiores temperaturas, o CO_2 reage com Carbono para produzir CO , em mais um exemplo do Princípio de Le - Chatelier, pois sendo esta reação endotérmica, é favorecida pelas altas temperaturas.

De acordo com o diagrama, nota-se que acima de 1000°C a reação de Boudouard é essencialmente completa, ou seja, a fase gasosa consiste de 100% CO . Isto significa dizer que termodinamicamente, CO_2 não pode existir na presença de Carbono para temperaturas acima de 1000°C . Entretanto a redução dos óxidos ocorre, devido às reações 31 e 32



que ocorrem separadamente. Estas duas reações podem ser combinadas, para indicar a reação global:

A reação da eq.(33)



é chamada de redução direta pelo carbono, enquanto que a reação da eq.(34)



é chamada de redução indireta pelo carbono.

Nota-se que a curva de equilíbrio da reação de Boudouard cruza a curva do equilíbrio wustita-ferro à aproximadamente 700°C e a curva de equilíbrio magnetita-wustita a cerca de 650 °C. Novamente isto significa que, termodinamicamente, wustita não pode ser reduzida diretamente em temperaturas menores do que 700°C e magnetita não podem ser reduzidas em temperaturas menores do que 650°C, pelo fato de que o CO tende-se a se decompor em CO₂ e C, sem reduzir os óxidos desejados.