

José Henrique Noldin Júnior

**Contribuição ao estudo da cinética de
redução de briquetes auto-redutores**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA DOS
MATERIAIS E METALURGIA**
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Metalúrgica

Rio de Janeiro
Setembro 2002

José Henrique Noldin Júnior

**Contribuição ao estudo da cinética de
redução de briquetes auto-redutores**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em engenharia metalúrgica do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio.

Orientador: Prof. José Carlos D'Abreu

Rio de Janeiro
Setembro de 2002

José Henrique Noldin Júnior

**Contribuição ao estudo da cinética de
redução de briquetes auto-redutores**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. José Carlos D'Abreu

Orientador

Departamento de Ciência dos Materiais e
Metalurgia – PUC-Rio

Prof. Hélio Marques Kohler

Departamento de Ciência dos Materiais e
Metalurgia – PUC-Rio

Prof. José Adílson de Castro

Universidade Federal Fluminense - UFF

Prof. Ney Augusto Dumont

Coordenador Setorial do Centro Técnico
Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 19 de setembro de 2002

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

José Henrique Noldin Júnior

Engenheiro Mecânico, formado pela Universidade Federal de Santa Catarina em 1997. Desde então, trabalha na Tecnored - Tecnologia de Auto-Redução, onde atualmente exerce a função de assessor executivo do diretor.

Ficha Catalográfica

Noldin Júnior, José Henrique

Contribuição ao estudo da cinética de redução de briquetes auto-redutores / José Henrique Noldin Júnior; orientador: José Carlos D'Abreu. – Rio de Janeiro : PUC, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, 2002.

[13], 130 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia.

Inclui referências bibliográficas.

1. Metalurgia – Teses. 2. Cinética. 3. Auto-redução. 4. Energia de ativação. 5 Briquetes. 6. Boudouard. I. D'Abreu, José Carlos. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia. III. Título.

CDD: 669

Para uma **mãe** incentivadora e entusiasta, um **pai** sereno e otimista, uma **esposa** de virtudes extremas, e uma **filha** que é a certeza de que o futuro vale a pena...

... vocês são as minhas estrelas-guia!!

Agradecimentos

À Tecnored – Tecnologia de Auto-Redução Ltda., por todo o apoio à realização deste programa de mestrado.

À PUC-Rio, através da Vice Reitoria Acadêmica (VRAc), pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

Ao sempre amigo, hoje orientador, professor José Carlos D’Abreu pela excelência na condução deste trabalho.

Ao Dr. Marcos Contrucci, inventor do processo Tecnored, pelas oportunidades e pelo ‘passaporte’ para o mundo da metalurgia.

Ao Dr. Tony Hickl e Dr. Renato Pessoa, por viabilizarem a minha transferência, Edmar Marcheze, Pedro Costa e Ronaldo Fenili pela revisão da redação, e a todos os demais colegas da Tecnored pelo estímulo.

A todos os professores do DCMM, pela habilidade na arte de ensinar.

A todos os meus colegas de curso, especialmente Karla de Melo Martins, pela sua presteza.

Ao eng. Raimundo N. Rodrigues Filho, pelo auxílio na condução dos testes experimentais.

À Luzinete P. de Araújo, por todo o apoio no cumprimento das exigências institucionais.

À minha família e amigos, pelo apoio.

À DEUS, pela minha saúde e por me presentear com tão encantadora esposa e filha, que compartilharam com firmeza todos os momentos bons e ruins.

Resumo

Noldin Jr., José Henrique; D'Abreu, José Carlos. **Contribuição ao estudo da cinética de redução de briquetes auto-redutores**. Rio de Janeiro, 2002. 143 p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O presente trabalho, apresenta uma análise do impacto das variáveis, temperatura, tipo de atmosfera e composição dos materiais ferrosos e carbonosos, sobre a cinética da auto-redução, em dois tipos de briquetes auto-redutores, na faixa de temperatura de 1000 à 1300°C. É apresentado um breve histórico da ciência de redução dos óxidos de ferro, além das características relevantes dos principais processos de auto-redução e uma análise dos principais trabalhos correlatos disponíveis na literatura, procurando evidenciar os aspectos termodinâmicos e cinéticos destes estudos. São discutidos detalhes do aparato disponível, o procedimento experimental, a caracterização das amostras, e os resultados obtidos. A partir da análise dos resultados, foi determinando a energia de ativação aparente (E_0) igual à 177,10 kJ/mol e o fator de frequência pré-exponencial da equação de Arrhenius (κ_0) igual à $0,97 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Foi observado que aumentos na temperatura de teste, diminuição na vazão de N_2 e uso de atmosfera de CO, melhoraram significativamente a cinética de redução dos briquetes auto-redutores, aumentando os graus de conversão obtidos. Os resultados confirmaram que a reação de Boudouard se apresenta como a etapa controladora do processo até 1200°C, quando o controle passa a ser misto, sofrendo também a influência da reação química de redução dos óxidos de ferro. A importância destes resultados e observações experimentais para o desenvolvimento e projeto dos processos emergentes de auto-redução são destacados.

Palavras-chave

Cinética; auto-redução; energia de ativação; briquetes; Boudouard.

Abstract

Noldin Jr., José Henrique; D'Abreu, José Carlos (advisor). **The reduction kinetics of self-reducing briquettes**. Rio de Janeiro, 2002. 143 p. MSc. Dissertation – Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The present work, analyzes the impact of the key variables, temperature, reduction atmosphere and composition of the ferrous and carbonaceous materials, on the kinetics of self-reducing briquettes, for two types of samples, over the temperature range 1000 - 1300°C. A brief history of the ironmaking science is presented, covering the most relevant features of the main self-reduction processes and a survey of the main published researches on the same subject relating to thermodynamic and kinetic aspects. The experimental procedure, details of the apparatus used, the experimental parameters, characterization of the samples and the results are described. Based on the results obtained, the kinetic parameters were evaluated determining the apparent activation energy (E_0) as 177,10 kJ/mol and the pre-exponential frequency factor of the Arrhenius equation (κ_0) as $0,97 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. It is observed that, increasing the temperature, decreasing the inert gas flow (N_2) and using CO atmosphere, improves significantly the kinetics of reduction of self-reducing briquettes, raising the rate of iron oxide reduction. The results confirm that the Boudouard reaction is the rate limiting step of the overall reaction, up to 1200°C, when a mixed control starts, where the influence of the iron oxides reduction shall be also considered. The significance of this experimental results and observations to the design and the development of an innovative self-reduction smelting process are highlighted.

Keywords

Kinetics; self-reducing; activation energy, briquettes; Boudouard.

Sumário

1.	Introdução	14
2.	História do aço	16
2.1	As primeiras aplicações	16
2.2	O uso do coque	19
2.3	Outras evoluções	20
2.4	A experiência no Brasil	21
2.5	A siderurgia moderna	21
3.	Tecnologia de Auto-Redução	24
3.1	Aglomerados auto-redutores	25
3.2	Processos de Auto-Redução	26
3.3	Processos de auto-redução e os impactos ambientais	39
4.	Fundamentos físico-químicos da auto-redução	42
4.1	A ciência da redução	42
4.2	Termodinâmica da redução dos óxidos de ferro	44
4.3	Cinética da redução dos óxidos de ferro	59
4.4	Etapas da auto-redução	62
4.5	Carbono mínimo necessário para a redução dos óxidos de ferro	63
4.6	Estado da arte	64
4.7	Comentários	90
5.	Procedimento Experimental	93
5.1	Preparação das amostras	93
5.2	Testes de redução e análise química	97

6. Apresentação e Discussão dos Resultados	103
6.1 Modelo utilizado	103
6.2 Gradientes térmicos entre a superfície e o núcleo dos briquetes	104
6.3 Resultados encontrados	106
6.4 Avaliação dos parâmetros cinéticos	124
7. Conclusão	128
8. Referências bibliográficas	131
Apêndice I – Cálculo da relação Carbono / Oxigênio	136
Apêndice II – Análise química	137
Apêndice III – Modelo utilizado	140

Lista de figuras

Figura 1 – Concepção artística de um forno RHF, integrado à uma siderúrgica	27
Figura 2 – Fluxograma clássico de processo baseados em fornos do tipo RHF	28
Figura 3 – Forno TecnoRed (seção transversal)	36
Figura 4 – Diagrama Fe-O	45
Figura 5 – Campo de predominância da Wustita (“FeO”)	47
Figura 6 – Diagrama de equilíbrio Fe-C	49
Figura 7 – Diagrama de equilíbrio C-O	50
Figura 8 – Diagrama de Chaudron (Oxi-redução)	53
Figura 9 – Efeito da variação na pressão sobre o equilíbrio da reação de Boudouard	59
Figura 10 – Etapas da auto-redução	62
Figura 11 – Carbono necessário à redução em função da temperatura de reação	64
Figura 12 – Pressão parcial de CO, calculada e em equilíbrio com “FeO” e C	87
Figura 13 – Gradientes térmicos entre a superfície e o centro dos briquetes	104
Figura 14 – Efeito da temperatura na conversão metálica com o tempo (Briquete SCM-AL, N2: 2,50 l.min-1)	112
Figura 15 – Efeito da temperatura na conversão metálica com o tempo (Briquete MCM-BR, N2: 2,50 l.min-1)	112
Figura 16 – Efeito da vazão de gás inerte N2, na conversão metálica com o tempo (Briquete SCM-AL, T: 1250°C)	114
Figura 17 – Efeito do tipo de atmosfera externa na conversão metálica com o tempo (Briquete SCM-AL, T: 1250°C)	116
Figura 18 – Efeito do tipo de fonte ferrosa na conversão metálica com o tempo (Briquete SCM-AL, T: 1250°C)	118

Figura 19 – Comparação entre os valores de $-\ln(1-\chi)$ com o tempo, para o briquete SCM-AL, utilizando $\kappa_{\text{médio}}$ e os resultados experimentais	121
Figura 20 – Comparação entre os valores de $-\ln(1-\chi)$ com o tempo, para o briquete MCM-BR, utilizando $\kappa_{\text{médio}}$ e os resultados experimentais	121
Figura 21 – Comparação entre os valores de $-\ln(1-\chi)$ com o tempo, para os briquetes SCM-AL e MCM-BR, utilizando $\kappa_{\text{médio}}$ e os resultados experimentais	122
Figura 22 – Gráfico de Arrhenius	125

Lista de tabelas

Tabela 1 – Energias livres padrão para o equilíbrio entre os óxidos de ferro em atmosfera CO/CO ₂	63
Tabela 2 – Energias de Ativação	79
Tabela 3 – Resultados experimentais para T: 1000°C e N ₂ : 2,5 l.min ⁻¹ (SCM-AL)	107
Tabela 4 – Resultados experimentais para T: 1150°C e N ₂ : 2,5 l.min ⁻¹ (SCM-AL)	107
Tabela 5 – Resultados experimentais para T: 1200°C e N ₂ : 2,5 l.min ⁻¹ (SCM-AL)	108
Tabela 6 – Resultados experimentais para T: 1250°C e N ₂ : 2,5 l.min ⁻¹ (SCM-AL)	108
Tabela 7 – Resultados experimentais para T: 1300°C e N ₂ : 2,5 l.min ⁻¹ (SCM-AL)	109
Tabela 8 – Resultados experimentais para T: 1250°C e N ₂ : 0,8 l.min ⁻¹ (SCM-AL)	109
Tabela 9 – Resultados experimentais para T: 1250°C e CO: 0,8 l.min ⁻¹ (SCM-AL)	110
Tabela 10 – Resultados experimentais para T: 1250°C e CO ₂ : 1,00 l.min ⁻¹ (SCM-AL)	110
Tabela 11 – Resultados experimentais para T: 1150°C e N ₂ : 2,5 l.min ⁻¹ (MCM-BR)	111
Tabela 12 – Resultados experimentais para T: 1300°C e N ₂ : 2,5 l.min ⁻¹ (MCM-BR)	111
Tabela 13 – Valores da constante de taxa (κ) em função de T	125

O que sabemos é uma gota, o que ignoramos é um oceano.

Isaac Newton