

3

Considerações

O presente capítulo está dividido em 3 aspectos: as considerações gerais que aborda assuntos relacionados à produção de DRI, as considerações termodinâmicas, e as cinéticas do processo de redução e carburização de óxidos de ferro.

3.1.

Considerações gerais

A produção mundial de aço alcançou 1414 milhões de toneladas em 2010, sendo este valor 15% maior comparado à produção de 2009 e é considerado um novo recorde ⁽³⁾. A **figura 1** mostra a evolução da produção mundial de aço.

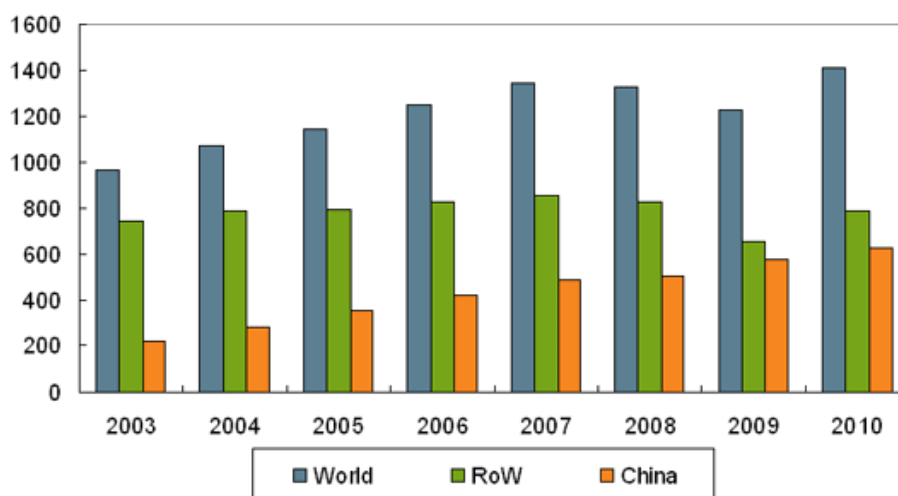


Figura 1 – Produção mundial de aço (em milhões de toneladas) ao longo dos anos. ⁽³⁾

Pode-se ver que a produção de aço na Ásia foi 897,9 milhões de toneladas em 2010, mostrando um incremento de 11,6% em relação a 2009, sendo que a participação da China, em 2010, alcançou 626,7 milhões de toneladas, um incremento de 9,3% em relação a 2009.

A união européia registrou um incremento de 24,5% comparado a 2009, produzindo 172,9 milhões de toneladas de aço em 2010, apesar da produção de aço no Reino Unido e na Grécia continuarem diminuindo em 2010.

Em 2010, a produção de aço na América do Norte foi 111 milhões de toneladas, um incremento de 35.7% em relação a 2009. Os Estados Unidos (US) produziu 80,6 milhões de toneladas de aço em 2010, um incremento da ordem de 38,5% em relação a 2009.

O CIS (Comunidade de Estados Independentes) mostrou um incremento de 11,2% em 2010, produzindo 108,5 milhões de toneladas de aço. A Rússia produziu 67 milhões, um incremento de 11,7% em relação a 2009 e por sua vez, a Ucrânia registrou um incremento de 12,4%, produzindo em 2010 um total de 33,6 milhões de toneladas.

A **figura 2** e a **tabela 1** mostram a distribuição percentual da produção de aço no mundo nos anos de 2009 e 2010, evidenciando a China como maior produtora, seguida pelo Japão e os Estados Unidos. O Brasil encontra-se na nona posição produzindo 32,8 milhões de toneladas de aço no ano de 2010.

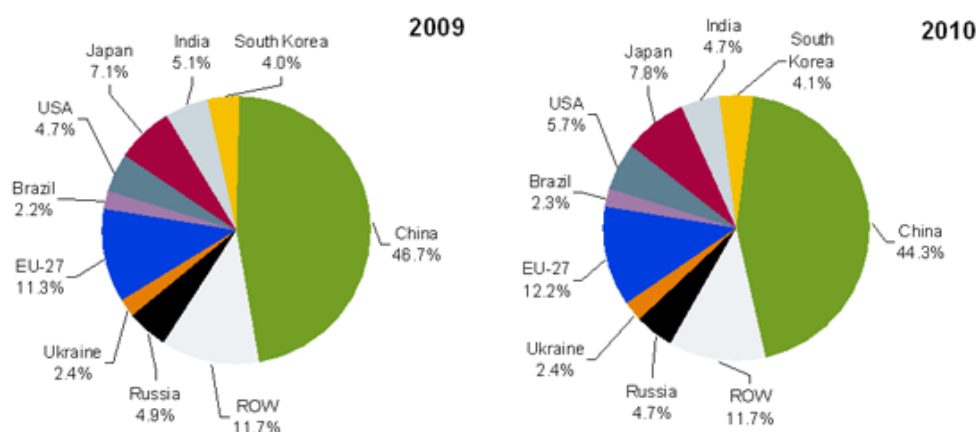


Figura 2 – Produção mundial de aço por países em 2009 e 2010. ⁽³⁾

Tabela 1 – Países com maior produção de aço no mundo, em 2009 e 2010 (em milhões de toneladas). ⁽³⁾

Ranking	Países	2010	2009	% 2010 / 2009
1	China	626,7	573,6	9,3
2	Japão	109,6	87,5	25,2
3	US	80,6	58,2	38,5
4	Rússia	67,0	60,0	11,7
5	Índia	66,8	62,8	6,4
6	Coréia do Sul	58,5	48,6	20,3
7	Alemanha	43,8	32,7	34,1
8	Ucrânia	33,6	29,9	12,4
9	Brasil	32,8	26,5	23,8
10	Turquia	29,0	25,3	14,6

O ferro esponja ou DRI faz parte desse grande crescimento na produção mundial de aço, pois desde o início dos processos de redução direta, o ferro esponja se converteu em outro material componente da carga metálica para a fabricação de aço nos fornos elétricos a arco (FEA), devido às suas propriedades e características diferenciadas em relação principalmente às sucatas. ⁽⁹⁾

A produção de DRI está concentrada em alguns países do Oriente Médio e America Latina. Uma das principais razões é a presença de gás natural nesses países que é a principal fonte combustível na maioria dos processos de fabricação de DRI. ⁽⁸⁾

3.1.1.

A cadeia produtiva da Siderurgia

A produção de minério de ferro no mundo é de grande importância nas atividades siderúrgicas. A mineração envolve a produção e comercialização de minério de ferro nas seguintes formas ⁽³⁴⁾:

- finos de minério de ferro: fazem parte dessa denominação o “sinter feed” e o “pellet feed” que são empregados na fabricação de sinter para

altos fornos e como matéria prima nas plantas de pelotização, respectivamente.

- “lump ore” ou minério granulado/bitolado: são normalmente classificados por tamanho e enfiados nos altos fornos ou fornos de redução direta para a fabricação de gusa e ferro esponja, respectivamente.
- “pellets” ou pelotas de minério de ferro que são carregadas diretamente nos reatores de redução (Alto Forno ou reator RD).

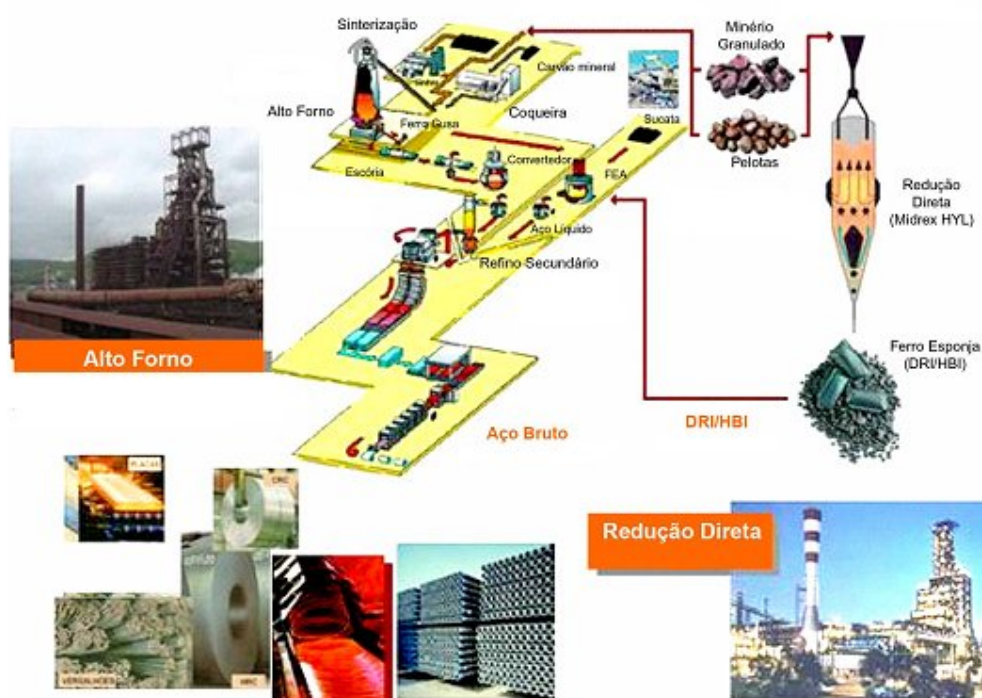


Figura 3 – Rotas tradicionais de produção de aço. (34,52)

Na **figura 3** se apresenta as duas rotas tradicionais da cadeia siderúrgica pelas quais passa, nas suas diferentes formas, o minério de ferro para a produção de aço: a rota integrada Alto Forno – Conversor a Oxigênio (AF / LD) e a rota Redução Direta – Forno Elétrico (RD / FEA). O presente trabalho está focado na rota do processo de redução direta que tem como produto o ferro esponja ou DRI (direct reduced iron). O termo HBI (hot briquetted iron) é utilizado para chamar os finos de ferro esponja após briquetagem.

3.1.2.

Matérias primas empregadas na produção de aço líquido

As principais matérias primas usadas na cadeia de fabricação de aço são o minério de ferro, carvão, calcário e sucatas. A rota integrada, AF / LD, utiliza em média, para produzir uma tonelada de aço: 1725 kg de minério de ferro, 645 kg de carvão, 150 kg de calcário e 138 kg de sucata. Por outro lado, a rota RD / FEA, que utiliza principalmente sucata e/ou DRI além de eletricidade, usa em média, para produzir uma tonelada de aço: 1050 kg de carga metálica sólida (sucata), 65 kg de carvão e 43 kg de calcário. ⁽³⁾

3.1.3.

Produção mundial de ferro esponja

Devido à importância do ferro esponja nos processos siderúrgicos, a produção mundial do DRI no mundo apresentou um substancial crescimento nos últimos anos, conforme mostrado na **figura 4**. No ano de 2008, a produção de pré-reduzido chegou a 68,03 Mt e em 2009 foi de 64,44 Mt.

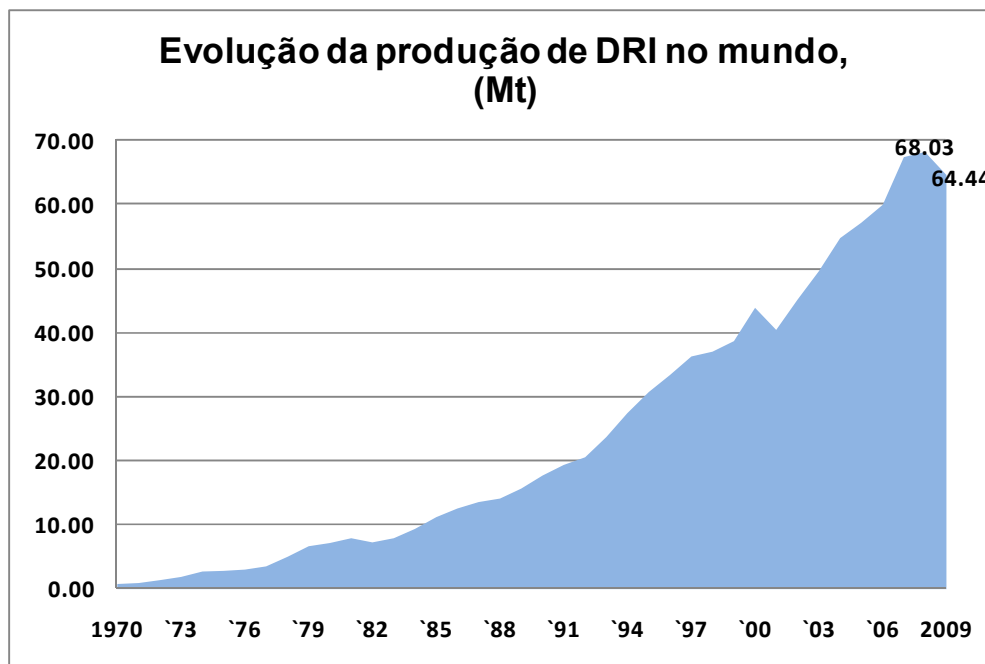


Figura 4 – Evolução da produção de ferro esponja no mundo. ⁽⁴⁾

A **figura 5** apresenta a distribuição da produção de DRI por regiões no mundo, evidenciando que a maior produção ocorre nos países onde o gás natural é predominante, isto é, em alguns países da Ásia, do Oriente Médio e da América Latina.⁽¹³⁾

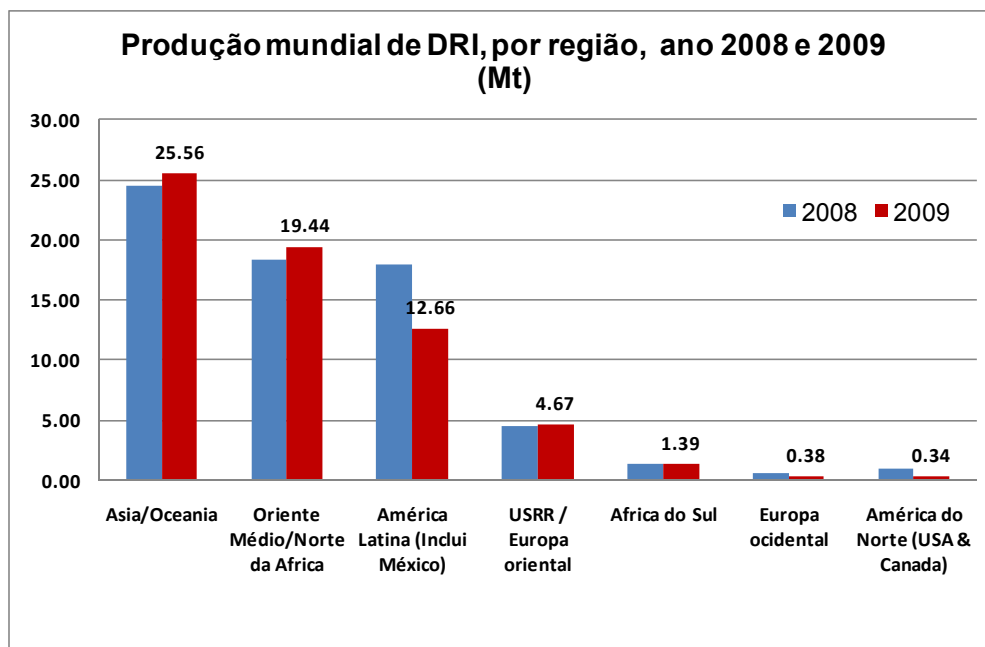


Figura 5 – Produção mundial de DRI por região, em milhões de toneladas, ano 2008 e 2009.⁽⁴⁾

Os processos para produção de ferro esponja dependem do tipo de combustível utilizado na geração de seus agentes redutores, sendo as principais as tecnologias baseadas no uso de carvão e de gás natural. Neste segundo grupo, os processos Midrex e HyL são as tecnologias principais. De uma maneira geral, estas duas tecnologias utilizam fornos de cuba com injeção de gases redutores gerados a partir da reforma de gás natural, alimentação contínua de minério pelo topo e descarga contínua de ferro esponja pela sua parte inferior. A **figura 6** mostra a participação de cada tipo de processo na produção mundial de ferro esponja no ano de 2009, nela pode-se ver que o processo Midrex detém 59,9% da produção, enquanto o HyL, 12,4%. O restante fica por conta principalmente dos fornos rotativos, que utiliza carvão diretamente.

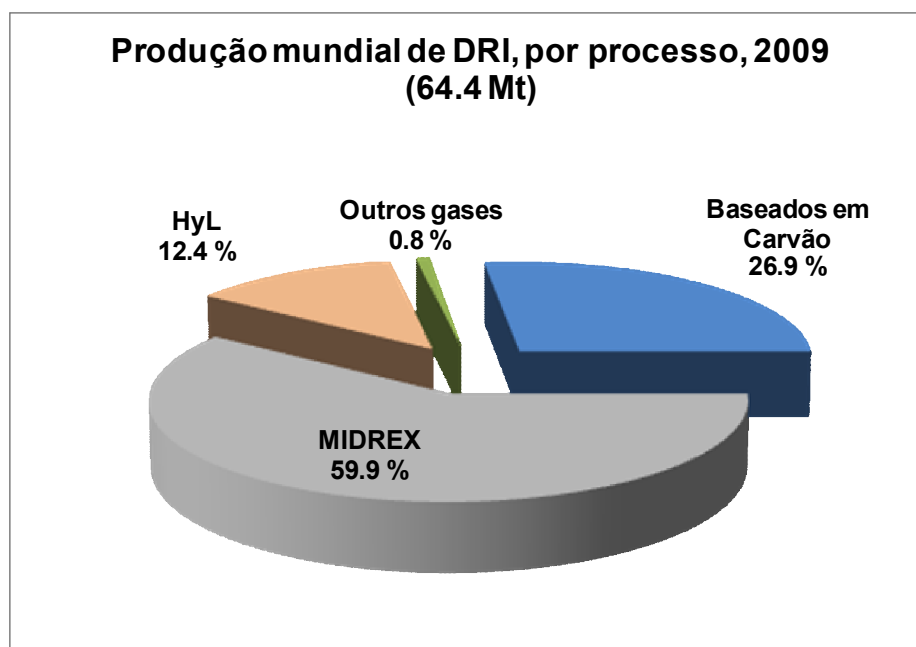


Figura 6 – Produção mundial de ferro esponja por processo, baseados em carvão e baseados em gás, em 2009. ⁽⁴⁾

A **tabela 2** apresenta a evolução da produção de DRI no mundo, por processo, em milhões de toneladas. Verifica-se que a produção de DRI, via o processo Midrex é predominante ao longo dos anos e que até o ano de 2005 o processo HyL ocupava a segunda posição. Em 2006 o processo Rotary Kiln, baseado em carvão, passou a ocupar a segunda posição, mantendo-se até a atualidade. Os números indicam que a produção mundial de DRI via o processo Midrex, no ano de 2009, foi de 38,62 milhões de toneladas, de 17,33 milhões de toneladas via o processo Rotary Kiln e 7,99 Mt via o processo HyL.

Tabela 2 – Evolução da produção mundial de DRI no mundo, em milhões de toneladas, (Mt), por processo. ⁽⁴⁾

Processo	Ano										
	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
MIDREX	26.12	30.12	26.99	30.11	32.06	35.01	34.96	35.71	39.72	39.85	38.62
HyL	8.81	9.39	8.04	8.88	9.72	11.34	11.12	11.00	11.30	9.92	7.99
Outros processos, Shaft Furnace / Retorta	0.07	0.15	0.14	0.04	0.04	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Leito Fluidizado	0.66	0.96	1.93	1.63	2.57	1.62	1.52	1.31	1.05	1.08	0.50
Baseado em carvão, Rotary Kiln	2.94	3.14	3.18	4.43	5.04	6.41	9.17	11.53	14.90	16.84	17.33
Baseado em carvão, Rotary Hearth	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.25	0.34	0.00
TOTAL de DRI no Mundo (Mt)	38.60	43.76	40.28	45.09	49.43	54.42	56.77	59.55	67.22	68.03	64.44

3.1.4.

Interesse na utilização de ferro esponja na fabricação de aço via FEA

O DRI é um produto poroso com alto grau de metalização contendo poucos elementos contaminantes. Em países onde a sucata tem elevados preços e o custo do gás natural é baixo, o DRI é tipicamente utilizado como uma fonte alternativa de ferro primário nas mini-mills. Nos países mais industrializados, o DRI é somente utilizado em mini-mills que fabricam aços de alta qualidade, isso porque o DRI não contém as impurezas que habitualmente estão presentes nas sucatas. As impurezas metálicas (Cu, Zn, Sn, Cr, Ni, Mo), afetam as propriedades físicas e químicas dos aços⁽⁸⁾.

Nos últimos tempos o termo “Valor em Uso” (VIU – value in use) apareceu para se examinar a implicação no custo devido ao uso de insumos com maior valor agregado. O “VIU” é também definido como “a comparação de benefícios operacionais combinados com as propriedades físico/químicas e preços dos insumos”. Esse conceito recai na necessidade de melhorar os custos de produção e então, no caso do FEA, renova-se o interesse em fontes de energia química, aí incluindo, por exemplo, o aumento do teor de carbono no DRI e o uso de DRI quente (HDRI), os quais reduzem o consumo de energia elétrica⁽¹⁰⁾. O carbono eficiente junto com as propriedades inerentes do DRI significa melhorias e muitas vezes originam rapidamente escoria espumante, diminuem o teor de nitrogênio dissolvido no aço, diminuem o uso de energia e eletrodos de grafite, incrementam o rendimento, a qualidade e a produtividade do DRI, além de reduzir custos operacionais^(10,11).

A importância de focar esforços em relação a obter ganhos nas fontes químicas para diminuir, entre outras coisas, o consumo de energia elétrica nas aciarias se reflete na **figura 7** que mostra a distribuição de custos variáveis na produção de aço líquido. Nesse gráfico observa-se que os dois maiores custos estão representados pela carga metálica (DRI e/ou sucata) e energia elétrica, ambos somam 80% dos custos variáveis. Os aciaristas confirmam as vantagens do uso do DRI de qualidade nas práticas metalúrgicas indicando que o seu uso tem contribuído no incremento de produtividade nas suas plantas industriais⁽¹²⁾.

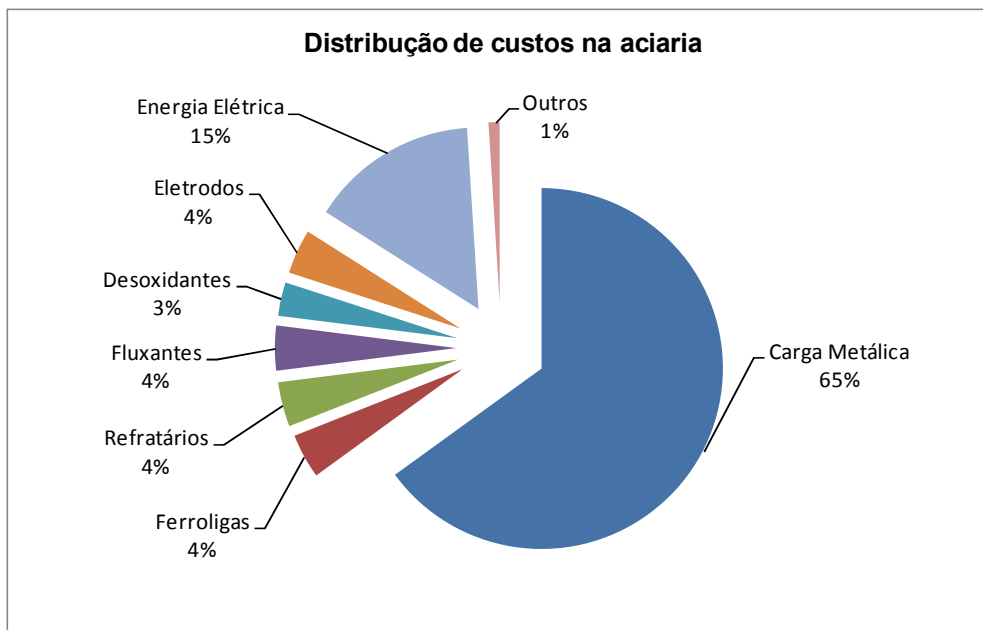


Figura 7 – Distribuição de custos variáveis na produção de aço líquido, 1999. ⁽¹²⁾

A **figura 8** mostra o consumo de energia em função da metalização do DRI, vê-se que um menor grau de metalização tende aumentar o consumo específico de energia elétrica no processo de fabricação de aço via FEA. Este aumento no consumo de energia, numa situação de baixa metalização do DRI, explica-se pela presença da wustita (FeO), sendo esta uma forma de ferro que não conseguiu ser completamente reduzida na etapa de redução direta, ocasionando dessa forma, um maior consumo de energia elétrica na operação no FEA. Para entender melhor esta situação, deve-se recorrer à definição de que, a diferença entre os teores de ferro metálico e do ferro total no DRI é, justamente, o FeO. Nas reações seguintes, com seu balanço térmico, podemos verificar que o FeO consome mais calor do sistema do que o Fe metálico, ao serem assimilados no banho líquido do FEA a 1600°C:

(34)

$$\text{FeO}_{(s)} = \text{Fe}_{(l)} + \underline{Q} - 1193 \text{ kWh/t de Fe} \quad \text{eq.(1)}$$

$$\text{Fe}_{(s)} = \text{Fe}_{(l)} - 374 \text{ kWh/t de Fe} \quad \text{eq. (2)}$$

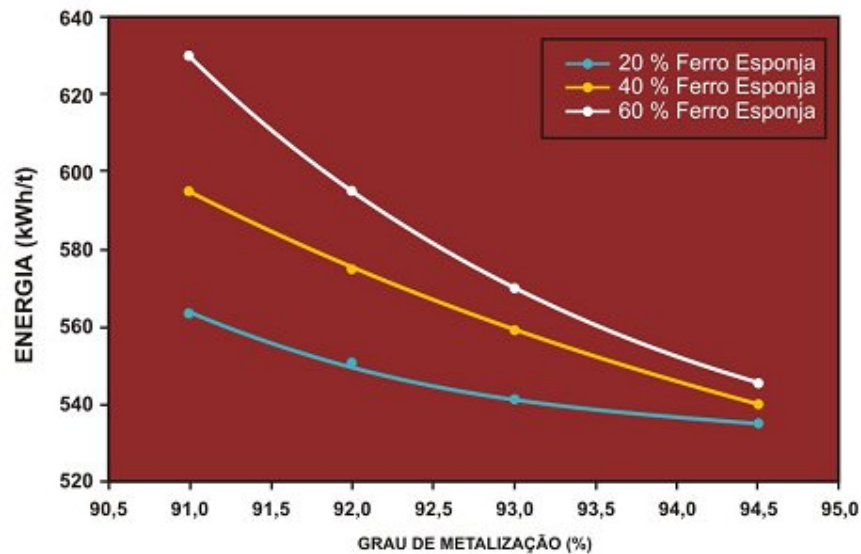


Figura 8 – Consumo de energia de um FEA em função do grau de metalização do ferro esponja, para distintos percentuais de carregamento. ⁽³⁴⁾

O gráfico da **figura 9** mostra a influencia da temperatura do DRI carregado ao forno e, principalmente, a influência do teor de carbono contido no DRI no consumo de energia na operação do FEA. Pode-se ver que o consumo de energia diminui na medida em que o teor de carbono no DRI aumenta.

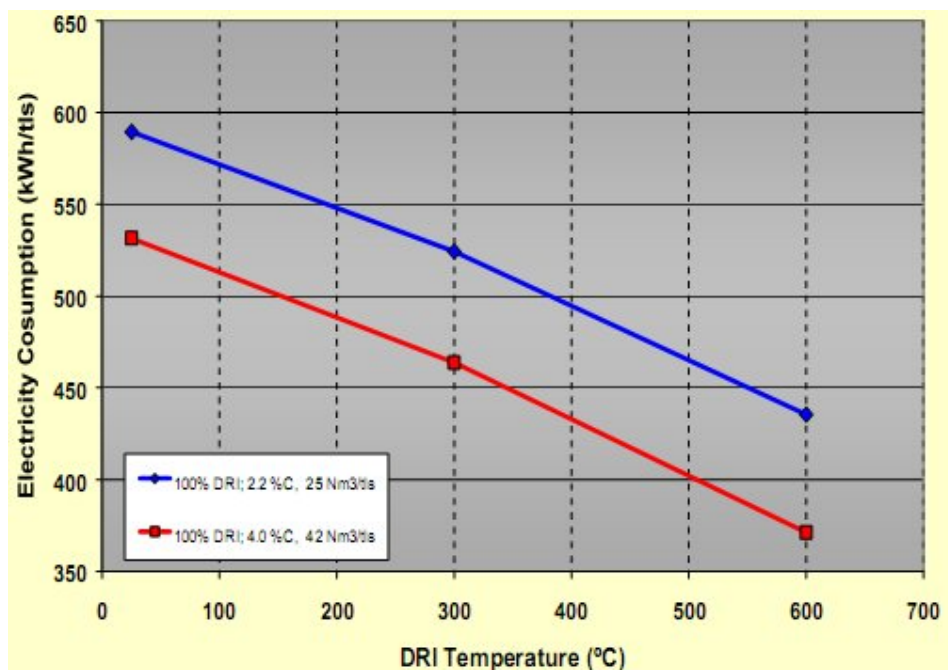
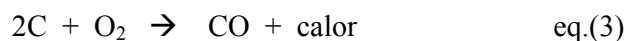


Figura 9 – Efeito da temperatura do DRI e do teor de carbono do DRI no consumo de energia no FEA. ⁽¹⁵⁾

Os benefícios do alto teor de carbono no DRI para os processos de fusão no FEA são mostrados nas seguintes considerações: ⁽¹⁵⁾

- ✓ Na prática, o carbono é energia e essa energia é finalmente utilizada no processo de fusão realizado no forno elétrico a arco.
- ✓ O carbono produzirá energia pelas seguintes reações:



- ✓ A combinação das duas reações acima produzirá mais do que 37 kWh/t para cada 1% de carbono no DRI.
- ✓ Permite o uso eficiente do carbono, quando comparado a outras fontes de injeção de carbono; entanto que também minimiza a adição externa de grafita, pois a cementita do DRI caracteriza-se por proporcionar maior rendimento no FEA.
- ✓ Permite fácil geração de escoria espumante, pois o alto teor de carbono no DRI entra em contato com o oxigênio que esta na forma livre ou combinada.
- ✓ Continua-se com o mesmo sistema de controle na taxa de alimentação de carga metálica e adições de carbono.

O impacto que origina o carbono no DRI, como mostrado na **figura 9**, obtém maior relevância com as seguintes considerações: ⁽¹⁵⁾

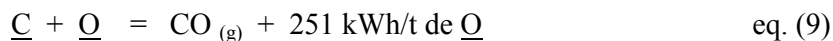
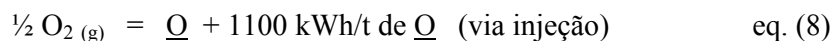
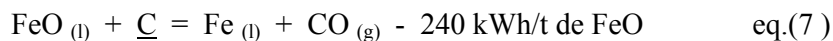
- ✓ A injeção de grafita no FEA é aproximadamente de 12 kg/t para um DRI com 2,2 % C e 0,5 kg/t para um DRI com 4%C.
- ✓ Para essas condições de operação no FEA, a variação de 2,2 a 4,0 %C no DRI, representa um decréscimo no consumo de 11 kg de grafita e de 58 kWh/t de aço produzido.

Também, o carbono contido no DRI ou no HBI, tanto na forma grafítica quanto na forma cementítica, ao ser dissolvido no banho metálico, promovera as seguintes reações globais a 1600°C: ⁽³⁴⁾

$$C_{(s)} = \underline{C} - 1287 \text{ kWh/t de } \underline{C} \quad \text{eq. (5)}$$



Este carbono dissolvido é proveniente do pré-reduzido, bem como de qualquer outra fonte, promoverá a redução da wustita ^(11,15, 34), de acordo a eq. (7), ou reagirá com qualquer outro oxigênio presente no banho metálico, gerando dessa ultima forma, energia térmica para o sistema. A 1600°C temos as seguintes reações:



Na prática, a dissolução da wustita encontrará a presença de carbono dissolvido no banho líquido, conseguindo a sua conversão em ferro metálico. Esta redução dá-se, às custas de um consumo adicional de energia na forma de calor do sistema, conforme é mostrado na equação (7).

De tudo o escrito sobre o carbono contido no pré-reduzido, é verdade que quanto maior for seu percentual, menor será o teor de ferro total e de ferro metálico, como mostrado na **figura 10**.

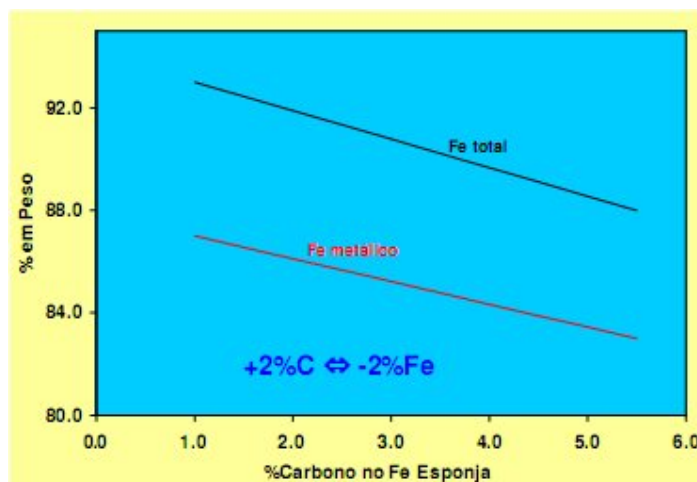


Figura 10 – Influência do teor de carbono contido no pré-reduzido sobre os teores de ferro total e ferro metálico. ⁽³⁴⁾

Após a recuperação do sudeste asiático da recessão econômica e financeira em 1998, tem sido observado que a tendência de produção de aço mudou da rota via LD para a rota via FEA, como mostra a **figura 11**. Em base a essa tendência, a demanda do DRI está aumentando como substituto da sucata e de outras fontes de ferro visando a diluição de elementos contaminantes presentes na sucata ⁽¹⁹⁾.

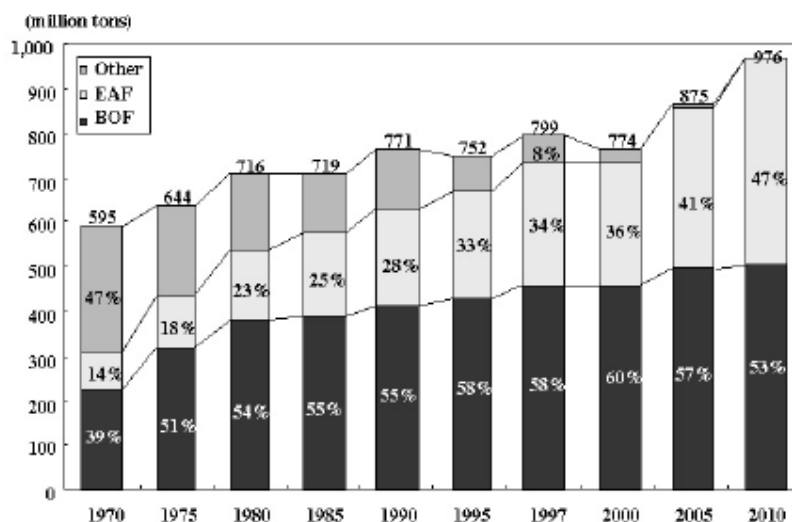


Figura 11 – Evolução da produção de aço bruto via as rotas convencionais ⁽¹⁹⁾.

Além dos benefícios que traz o uso de ferro esponja na aciaria, Selan et.al. ⁽²⁰⁾ indicam também os benefícios econômicos, ecológicos, técnicos e outros aspectos específicos do processo de fabricação do ferro esponja, entre os quais destaca que o DRI possui “alto valor energético”.

3.1.5. Tecnologias de produção de DRI

A evolução das tecnologias de redução direta passou por mais de cem conceitualizações até o patamar atual, vários foram bem sucedidos, conseqüentemente melhorados para o desenvolvimento de suas operações comerciais em grande escala ⁽¹⁴⁾. Os diferentes processos de redução direta em operação comercial são apresentados na **tabela 3**, sendo eles principalmente classificados de acordo ao tipo de combustível utilizado: processos baseados em carvão e processos baseados em gás. A **tabela 4** apresenta as características químicas do DRI e HBI dos diferentes processos.

Tabela 3 – Tipos e classificação dos processos de redução direta ⁽¹⁴⁾.

Tipo de Combustível no Processo	Tipo de Forno / Reator	Tipo de Processo
Baseado em Carvão	Rotary Kiln	SL / RN
		Krupp-CODIR
		DRC
		ACCAR/OSIL
	Retorta	Kinglor Metor
	Rotary Hearth	Inmetco
		FASTMET
Baseado em Gás	Forno de Cuba	MIDREX
		HYL
		Purofer
	Leito Fluidizado	FIOR/FINMET
		Iron Carbide
		Circored

Tabela 4 – Características químicas do DRI / HBI dos diferentes processos de redução direta baseados nos tipos de redutores. ⁽¹⁸⁾

DRI / HBI	Baseados em gás				Baseados em carvão	
	Fornos de cuba			Leito fluidizado	Rotary Hearth (solera rotativa)	Rotary Kiln (forno rotativo)
	Planta 1	Planta 2	Planta 3			
% Fe total	94,30	92,70	91,80	93,00	90,00	90,50
% Fe Met	88,30	85,70	85,40	85,00	81,90	83,00
Grau de Metalização	93,60	92,40	93,00	91,40	91,00	91,70
% FeO	7,70	9,00	8,20	0,30	10,40	9,60
% C	1,00	0,40	1,50	1,00	2,00	0,20
% Ganga	2,74	3,68	4,81	2,80	4,96	6,97
“V” (CaO + MgO) / (SiO ₂ + Al ₂ O ₃)	0,60	0,50	0,10	0,10	0,06	0,10

O conteúdo de carbono no DRI convencional está na faixa de 0.3 - 3.5%C, possuindo uma pequena camada externa formada por carvão, entanto que, no produto “iron carbide” mais de 95% é carvão ⁽⁵³⁾. Stephens em 1992 tem conduzido pesquisas fundamentais para elucidar os mecanismos associados com a produção de carvão de ferro com conteúdos de carbono maiores que 3.5%, observando que a co-produção de carbono livre é uma característica inerente que afeta a produção de carvão de ferro ⁽⁵⁵⁾.

O “iron carbide” ou carvão de ferro é um produto não inflamável, seguro e de fácil armazenamento e transporte. A tecnologia de carburização utiliza um reator de leito fluidizado com uma fase gasosa composta de $\text{CH}_4\text{-H}_2$ e opera na faixa de temperatura de 550-600°C ⁽⁵⁵⁾. Existem vários métodos para produzir carbeto de ferro. O primeiro processo foi inventado por Stelling, constou na utilização de um reator de leito fluidizado contendo o material sólido e um redutor gasoso, o CO, o qual servia como agente redutor e gás carburante. ⁽⁵³⁾

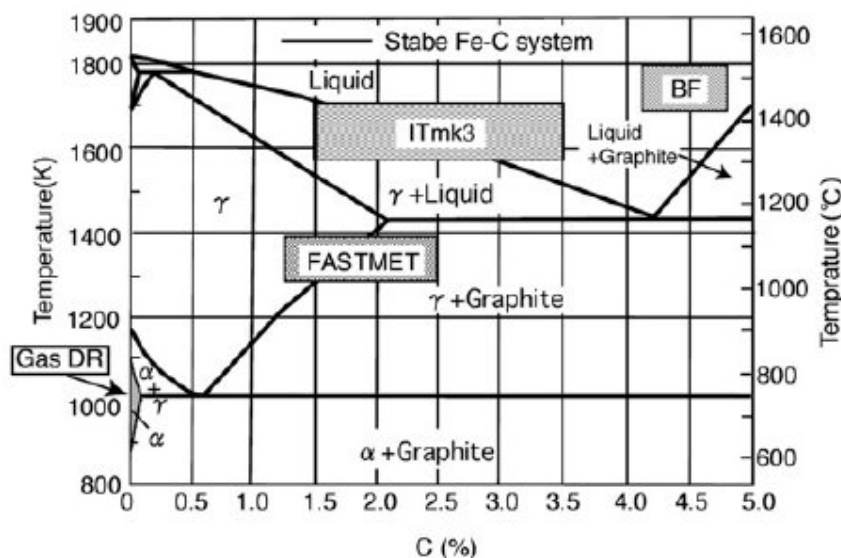


Figura 12 – Áreas de operação, no diagrama Fe-C, dos processos de fabricação de ferro primário ⁽¹⁹⁾.

Uma nova tecnologia, a ITmk3, tem sido desenvolvida para reduzir minério de ferro usando carvão. Os estudos determinaram que pelotas de minério de ferro contendo carvão podem ser fundidas em baixas temperaturas, tais como 1350°C, conseguindo separar o metal da escória. A área de operação do processo ITmk3

esta locada na fase de co-existência sólido/líquido e nota-se que o conteúdo de carbono no pepita de ferro (*iron nugget*) está na faixa de 1.5 a 3.5 %C. A **figura 12** mostra o diagrama Fe-C com as áreas de operação dos vários processos, sendo estes, o ITMK3, do RD baseado em gás, do FASTMET e do alto forno (BF).⁽¹⁹⁾

A **figura 13** apresenta o fluxograma geral de fabricação de DRI e HBI via os processos de redução direta baseados em carvão e gás. Pode-se ver que os processos baseados em gás, Midrex e HYL, possuem uma unidade de reforma de gás natural onde são gerados os gases redutores utilizados no processo de redução dos óxidos de ferro.

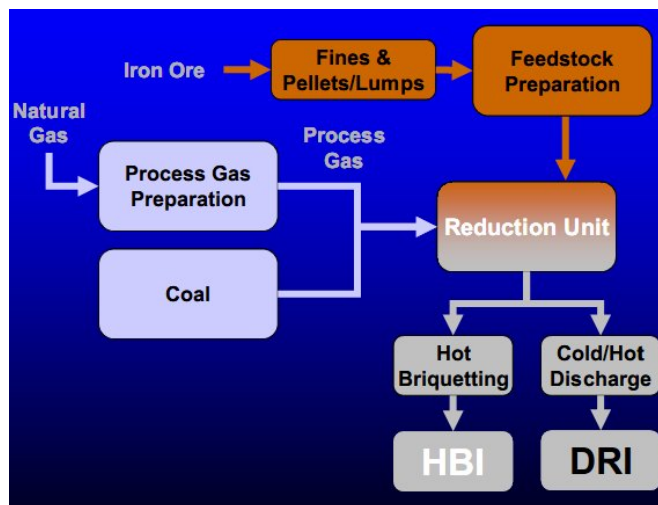


Figura 13 – Fluxograma geral de produção de DRI / HBI mediante os processos de redução direta baseados em gás e em carvão.⁽¹⁷⁾

A tecnologia HYL (Hojalata y Lamina S.A. (Hylsa), no México) atualmente em operação, teve início em 1957 com sua planta industrial produzindo 230 toneladas/dia de DRI. O HYL passou também por diferentes modificações. A **figura 14** apresenta o fluxograma de produção que utiliza o processo HYL III, na qual, o leito de partículas sólidas desloca-se do topo para a parte inferior do único módulo de redução. De forma comparativa com o processo Midrex, o processo HYL emprega vapor de água para utilização no processo de reforma do gás natural. Além do mais, na zona de redução do processo HYL ingressa uma composição gasosa mais rica em hidrogênio, devido ao emprego de vapor de água na reforma, tendo, portanto, nessa zona, um consumo energético

maior devido à endotermicidade das reações de redução pelo H_2 , exigindo temperaturas de redução maiores do que as praticadas no processo Midrex. Com o objetivo de obter ganhos cinéticos no processo de redução, a tecnologia HYL utiliza pressões de 5 a 8 bar no interior do forno de redução. A composição do gás redutor é, tipicamente, 72% H_2 e 17% CO e a temperatura do gás redutor que entra na zona de redução é de $930^\circ C$.^(14,34)

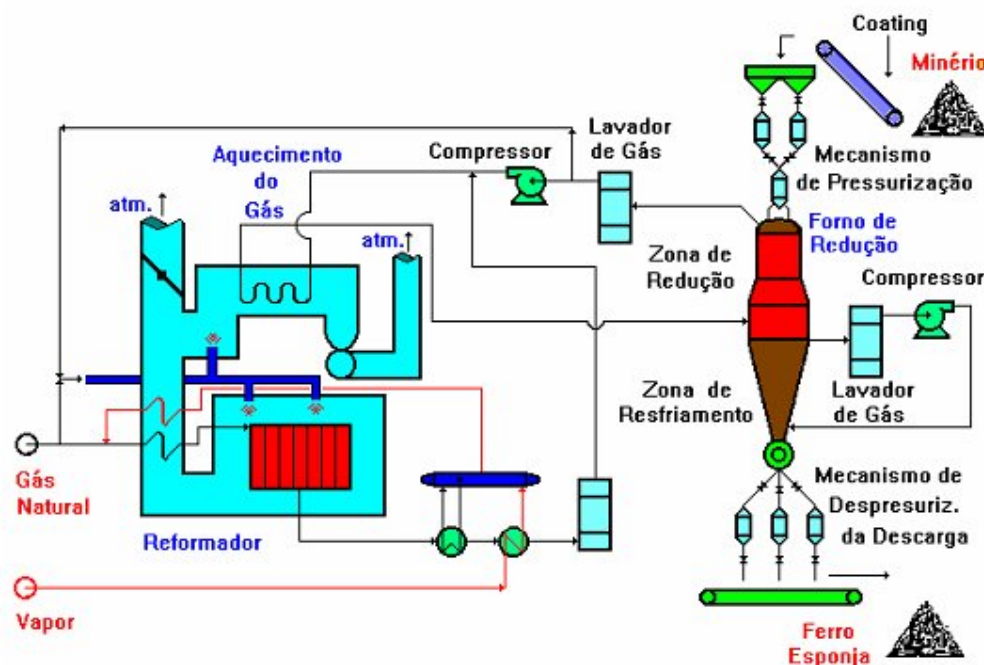


Figura 14 – Fluxograma de produção de ferro esponja no processo de redução direta baseado em gás, HYL III.⁽³⁴⁾

3.1.6.

Características físicas, químicas e metalúrgicas do DRI e HBI

Para determinar a qualidade e a performance do DRI e/ou HBI nos processos de aciaria, é importante visualizar as suas características físicas, químicas e metalúrgicas. Dessa forma, nas tabelas seguintes são apresentados esses detalhes.

A **tabela 5** apresenta as principais características físicas do DRI e HBI. Uma baixa densidade aparente do DRI ou HBI levará a um baixo rendimento, incrementará a escória e aumentará o consumo de energia. Para uma fusão efetiva, as pelotas e briquetes devem penetrar a camada da escória. A densidade de uma escória não espumante de FEA está na faixa de 2.6 – 3.5 ton métricas/m³

dependendo do teor de FeO e de outros componentes. Se a densidade aparente do DRI ou HBI é menor que a densidade da escoria, este flutuara acima da escoria. Por sua vez, a influencia do “bulk density” é refletida no custo de armazenamento e no tempo de carregamento. Para DRI ou HBI com maior “bulk density” teremos um menor tempo de carregamento e menor área requerida para estocagem.⁽¹¹⁾

Tabela 5 – Características físicas do DRI e HBI. ^(12,34)

	DRI	HBI
Forma física	Pelota / Granulado	Briquetes
Densidade aparente (g/cm³)	3,4 – 3,6	5,0 – 5,5
“Bulk density” (g/cm³)	1,6 – 1,9	3,4 – 3,8
Tamanho (mm)	4 - 20	30 x 50 x 110
Absorção de água (%)	12 - 15	3
Ilustração		

Tabela 6 – Características químicas e metalúrgicas do DRI e HBI dos processos baseados em gás. ^(12,34)

	MIDREX		HYL	
	DRI (Pelota/Granulado)	HBI	DRI (Pelota/Granulado)	HBI
Fe total (%)	90 - 94	90 - 94	91 - 93	91 – 93
Fe Metálico (%)	83 - 89	83 - 89	83 - 88	83 – 88
Metalização (%)	92 - 95	92 - 95	92 - 95	92 – 95
Carbono (%)	1,0 – 3,5	0,5 – 2,5	1,5 – 4,0	1,2 – 2,2
P (%)	0,005 – 0,090	0,005 – 0,090	0,02 – 0,050	0,02 – 0,050
S (%)	0,001 – 0,003	0,001 – 0,003	0,002 – 0,019	0,002 – 0,019
Ganga (%)	2,8 – 6,0	2,8 – 6,0	2,8 – 7,6	2,8 – 7,6
“V”ratio = (CaO+MgO)/(SiO₂+Al₂O₃)	2 - 3	2 - 3	2 - 3	2 – 3
Mn, Cu, Ni, Cr, Mo, Sn, Pb, Zr (%)	traços	traços	traços	Traços

A composição química do DRI ou HBI determina fatores importantes como produtividade, peso da escoria, consumo de energia, taxa de alimentação de carbono e matéria prima. Como informação adicional indica-se também que, as pelotas de DRI, e em menor extensão, o HBI, estão sujeitos a sofrerem oxidação. Os aciaristas, pelo conhecimento da composição química do DRI e HBI, podem visualizar e se antecipar, a como seria, o processo de fusão no FEA ⁽¹¹⁾. A **tabela 6** apresenta as principais características químicas/metalúrgicas do DRI e HBI, e a **tabela 7**, as vantagens e desvantagens destes produtos.

Colocando como exemplo, uma pelota de DRI com 86% de Fe⁰ e 92% de Fe total, terá uma metalização de 93%. Usualmente, a metalização é expressa da seguinte forma:

$$\text{Metalização} = (\text{Fe Metálico} / \text{Fe Total}) \times 100 \quad \text{eq. (10)}$$

Tabela 7 – Principais vantagens do HBI em comparação ao DRI. ^(12,34)

a)	Menor reatividade sob condições de manuseio, estocagem e transporte marítimo.
b)	Maior condutividade térmica.
c)	Menor geração de finos por manuseio.
d)	Exigência menos rigorosas para carregamento e transporte marítimo.
e)	Pode ser estocado em ambientes abertos devido a sua mínima tendência a re-oxidação.
f)	Facilmente manuseado pelos mesmos equipamentos que manuseiam sucatas.
g)	Pode ser carregado em FEAs de forma contínua.
h)	Pode ser pré-aquecido ao ser carregado em FEAs.
i)	Pode ser carregado em FEAs em bateladas.

Devido a que o presente trabalho focaliza-se no processo de redução direta Midrex, seguidamente faremos uma abordagem com maior detalhamento do referido processo, passando pela conceitualização do mesmo, as diferentes variações no fluxograma do processo visando se adequar à obtenção de diferentes

tipos de produto, o tipo de forno e suas características mais marcantes, as matérias primas empregadas na produção de ferro esponja e as características desse produto.

3.1.7.

Descrição do processo de redução direta Midrex

O processo Midrex foi desenvolvido durante a década de 60 pela Midland-Ross Corporation. Em 1969 foi construída a primeira planta Midrex em Portland, Oregon, nos Estados Unidos, desde então, 49 unidades tem sido vendidas em 18 países. A Midrex continua com avanços no estado de arte da tecnologia de redução direta em fornos de cuba nas áreas técnicas de flexibilidade de matéria prima, produtividade do forno de cuba, características de produtos, novas opções no fluxograma de processo e eficiência de energia ^(14,21,25,26).

O processo de redução direta Midrex, que trabalha a níveis de temperaturas onde não há formação de fase líquida, então, só a fase sólida e gasosa coexiste, foi concebido de modo a converter os óxidos de ferro, contido nas pelotas ou granulados de minério de ferro, em um produto sólido altamente reduzido, denominado *ferro-esponja*. Para isso utiliza um reator vertical cuja parte superior é cilíndrica e a parte inferior tem a forma de um cone invertido. Na parte superior fica a zona de redução, seguida pela zona de transição e na parte inferior, a de resfriamento. É pela parte superior que a carga é alimentada continuamente e aonde se processam as reações de redução devido ao fluxo ascendente dos gases redutores que percolam em contracorrente a carga ferrífera. A redução acontece com uma mistura gasosa altamente redutora contendo H_2 e CO obtida previamente pela reforma do gás natural. A parte inferior do reator é utilizada para o resfriamento e carburização do ferro-esponja. Todo o processo no forno de cuba leva aproximadamente, de 6 a 8 horas, desde que o material sólido é alimentado pelo topo hasta sua saída na região mais inferior.

A **figura 15** apresenta o fluxograma geral do processo de redução direta Midrex com recirculação gasosa na zona de resfriamento.

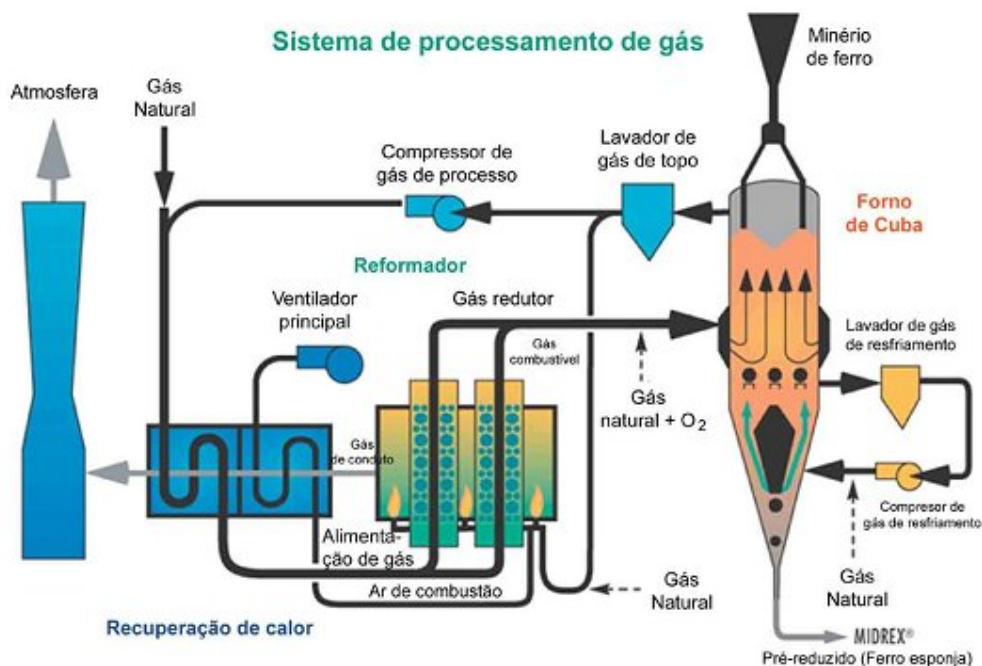
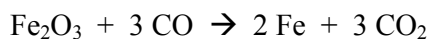
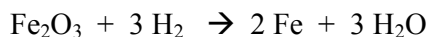


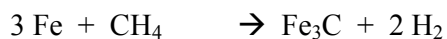
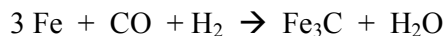
Figura 15 – Fluxograma geral do processo de redução direta Midrex. ⁽¹³⁾

As reações químicas principais que se passam no processo Midrex são as referidas à redução, carburização e reforma de gás natural, sendo elas as seguintes: ^(13,14)

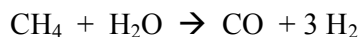
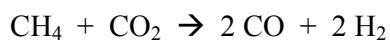
REDUÇÃO



CARBURIZAÇÃO



REFORMA DE GÁS NATURAL



Maiores detalhes dos principais fenômenos envolvidos no processo Midrex, tanto na zona de redução, transição e de resfriamento, assim como nas etapas de reforma de gás e recuperação de calor, são descritos a continuação.

3.1.7.1.

Zona de redução (ZR)

No interior da zona de redução reinam temperaturas de 850°C e pressões da ordem de 1.5 bar. A carga, com partículas sólidas de minério, desce por esta zona, são aquecidas e reduzidas a ferro metálico por uma mistura gasosa redutora em contracorrente que ingressa pelo ponto de injeção, chamado “bustle” (mistura de todos os gases que ingressam na zona de redução). Esta mistura gasosa é rica em H₂ e CO, na proporção aproximada de 55% de H₂ e 35% de CO, inicialmente obtidos pela reforma de gás natural.

Adicionalmente, costuma-se também introduzir mais gás natural pelo bustle, esta prática demanda certo consumo energético, mas permite a geração de uma quantidade adicional de gases redutores dentro do próprio reator. Esse processo é conhecido como “reforma *in situ*”. A conversão do gás natural em gases redutores, nesta região, é aproveitada pela abundante presença de ferro metalizado que atua como catalisador das reações de conversão do gás.

3.1.7.2.

Zona de transição (ZT)

Esta zona está localizada aproximadamente à meia altura do forno e começa logo abaixo do ponto de injeção do gás de entrada o “bustle”. Mais gás natural pode ser injetado, continuamente nesta região, com o propósito de obter uma adicional reforma “*in situ*”.

A carga sólida, que está já altamente metalizada, passa por esta região e pode-se assumir que começa o seu resfriamento em função do caráter endotérmico das reações de reforma do gás natural. Também alguma carburização do ferro metálico é esperada por essa prática.

3.1.7.3.

Zona de resfriamento ou arrefecimento (ZA)

Nas unidades industriais de produção do ferro esponja descarregado a frio, (DRI), é nesta região que acontece de maneira mais acentuada o resfriamento devido à recirculação de uma mistura gasosa, não oxidante, a baixas temperaturas,

aproximadamente a 50°C e rica em CH₄ (~ 80%) e H₂ (~ 10%). Uma vez resfriado até cerca de 40°C, o ferro esponja é descarregado do forno (**figura 15**).

Em outras unidades industriais que produzem ferro esponja briquetado a quente, (HBI), o circuito de resfriamento gasoso é suprimido e a briquetagem a quente acontece logo após a descarga do material do forno. Essa briquetagem a quente ⁽²³⁾ se realiza em temperaturas aproximadas a 700°C. (**figura 16**).

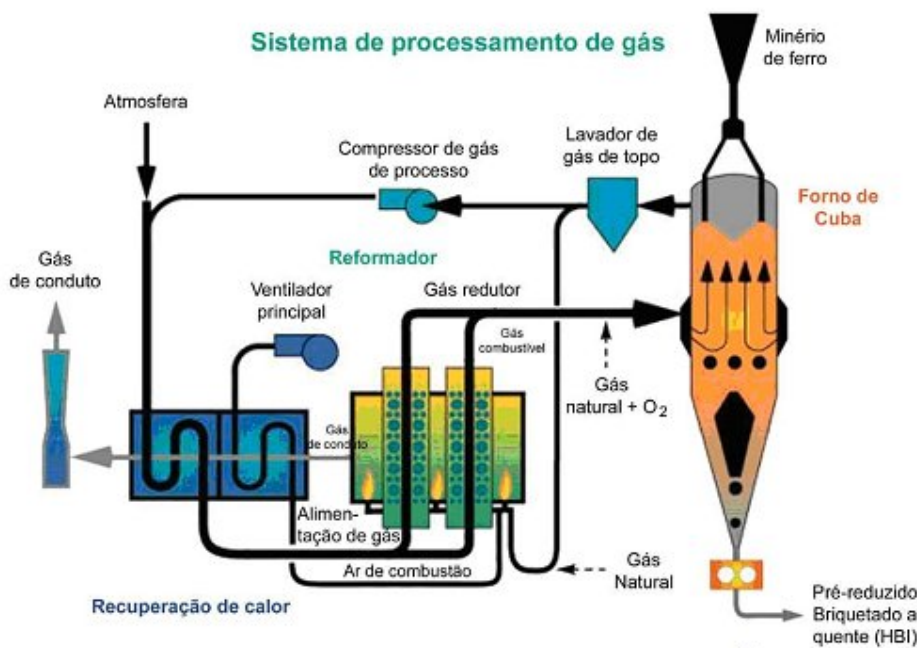


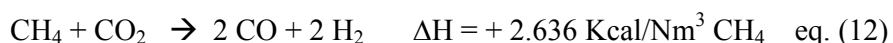
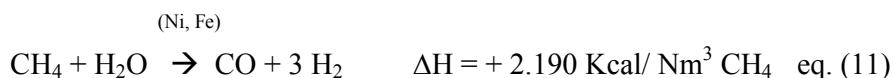
Figura 16 – Fluxograma do processo Midrex sem recirculação gasosa na zona de resfriamento. ⁽¹³⁾

Cabe indicar que um dos principais destaques do processo Midrex é a alta qualidade do gás redutor produzido no reformador Midrex, com o qual a metalização é completada na zona de redução do forno de cuba. Por essa razão a zona de resfriamento do forno é utilizada somente para o ajuste do teor de carbono e para o resfriamento do produto. Conseqüentemente, pela eliminação da função da zona de resfriamento no processo Midrex não haverá perda na metalização e para controlar o teor de carbono foi desenvolvida uma técnica, que faz parte do processo de briquetagem a quente, que consegue manter o teor de carbono acima de 1.5% no produto ⁽²³⁾.

3.1.8. Reformador do gás

A *reforma* é a reação de um hidrocarboneto com os oxidantes, vapor de água e dióxido de carbono, para produzir gases redutores CO e H₂. As reações de reforma são altamente endotérmicas, portanto grandes quantidades de calor precisam ser adicionadas para que as reações procedam ^(27,39).

As reações de reforma de gás com vapor de água e com dióxido de carbono são as seguintes ^(13,14,27,73).



No processo da tecnologia Midrex, o gás de topo, parcialmente exaurido e contendo 70% de CO₂ e H₂O, ao sair do forno, passa por um lavador onde é resfriado para condensar a água e separar a poeira arrastada. A maior parte deste gás é comprimida, misturada com gás natural, pré-aquecida a 400°C - 500°C e levada à unidade de reforma, onde é aquecida a uma temperatura de 900°C. Pela ação do catalisador, é formada uma mistura de gases redutores contendo em torno de 95% de CO e H₂, a qual é reconduzida para o forno e ingressando pela zona de redução ⁽¹⁴⁾.

Uma das vantagens no uso de gás natural no processo Midrex é o baixo teor de enxofre. ⁽¹⁴⁾, o gás natural deve conter menos de 15 ppm de enxofre, para evitar o “envenenamento” do catalisador a base de níquel e o excesso de gás de topo é queimado para aquecer a unidade de reforma, pré-aquecer o ar de combustão dos queimadores da unidade de reforma e para aquecer os gases reformados até a temperatura de processo ^(26,28,73).

O reformador da **figura 17** é constituído principalmente de tubos de 8 a 10 polegadas de diâmetro feito de um determinado aço especial, os quais são preenchidos com pastilhas a base de níquel, como vistos na **figura 18**. Os tubos são mantidos aquecidos em 1000°C aproximadamente dentro do reformador dada a característica fortemente endotérmica das reações de reforma que se processam dentro de cada tubo ⁽¹⁹⁾.



Figura 17 – Reformador de gás natural utilizada pela tecnologia Midrex. ⁽¹⁹⁾



Figura 18 – Catalisadores utilizados no processo de reforma do gás na tecnologia Midrex. ⁽¹⁹⁾

3.1.9. Recuperação de calor

A partir da linha dos gases do reformador, o calor sensível é recuperado e utilizado para pré-aquecer a mistura gasosa de alimentação, o ar para a combustão dos gases no queimador e também o gás natural de alimentação.

Um panorama geral do desenvolvimento do processo Midrex é descrito por Tennies et.al. ⁽²¹⁾ os quais apresentam etapas desta evolução e apontaram duas áreas principais de desenvolvimento desta tecnologia que se buscava aperfeiçoar na época: o incremento da produtividade do forno de cuba (especificamente via o uso de oxigênio) e o carregamento direto do ferro de redução direta quente (HDRI) para o FEA, além de mostrar as considerações ambientais em relação ao processo de fabricação de ferro primário. Com a aplicação da segunda área de desenvolvimento tecnológico da Midrex, se conseguiu otimizar a produção de aços de alta qualidade juntamente com uma diminuição no consumo de energia, como visto na **figura 19**. Carregando 100% HDRI dentro do FEA se consegue

reduzir o consumo de energia elétrica em aproximadamente 20 kWh/t de aço líquido por cada 100°C adicionados a temperatura da carga, dessa forma, alimentando HDRI a temperatura de 650°C deixamos de consumir energia em aproximadamente 140 kWh/t ^(21,22).

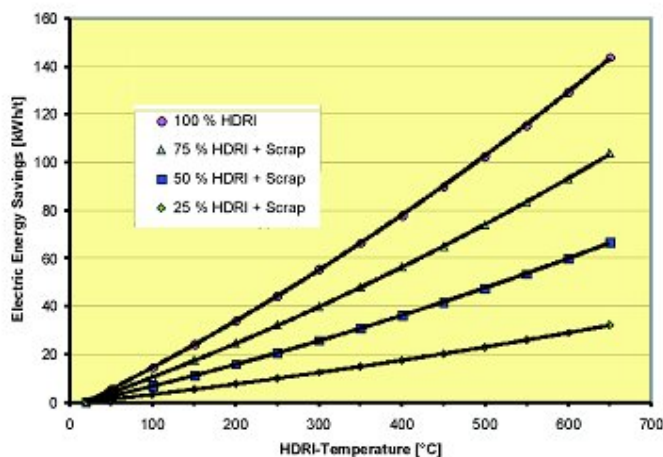


Figura 19 – Diminuição de energia elétrica como função da temperatura de HDRI em diferentes relações de carga no FEA ⁽²²⁾.

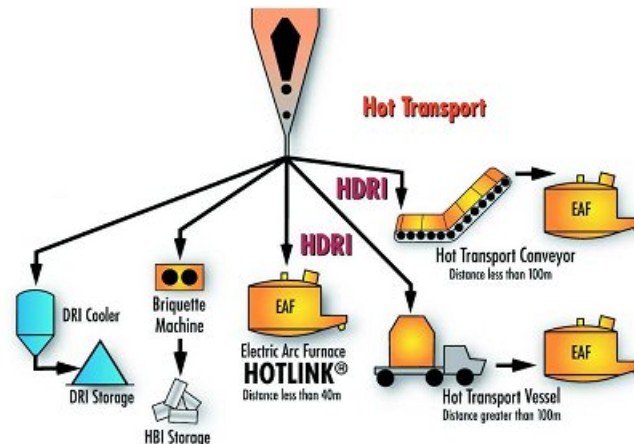


Figura 20 – Diferentes opções de carregamento de HDRI para o FEA ⁽²²⁾.

Os custos na fabricação de aço e as emissões de CO₂ são significativamente reduzidos pelo carregamento direto do HDRI ao FEA. A tecnologia Midrex tem desenvolvido três novas opções para o carregamento de DRI para o FEA, mostradas na **figura 20**, sendo elas: O HOTLINK, o transporte a quente em correias e o transporte em panelas. Nessas três opções o DRI é carregado ao FEA em temperaturas de 600 - 700°C. Considerando a sustentabilidade ambiental, o

processo com rota baseada em gás natural RD/FEA gera menores emissões de CO₂ que a rota integrada AF/LD ^(22,24).

O tema principal de Metius ⁽²⁵⁾ é o aumento do teor de carbono nos produtos de fornos de cuba. Tradicionalmente, a quantidade de carbono encontrado no DRI tem sido de 1,5 – 1,8 % e no HBI de 1,0 – 1,3 %, a razão da diferença nos teores de carbono nesses dois produtos se deve à dificuldade de adicionar carbono no HBI enquanto se mantenha a temperatura de descarga requerida para briquetagem. Existe um balanço teórico entre a quantidade de carbono presente no DRI e a quantidade de oxigênio remanescente combinado com ferro no DRI. Para cada 1% Fe combinado como FeO há uma necessidade teórica por 0,215% C no DRI para atingir o balanço. Para exemplificar esse balanço vemos um típico DRI com 93% de Fe total e 93% de metalização, assim o carbono teórico requerido será calculado pela expressão: $(100-93) \times 93 / 100 \times 0,215 = 1,40 \%$, esse balanço tem sido historicamente um dos referenciais usados na avaliação do carbono necessário no FEA. As mais recentes tendências têm mostrado níveis de carbono acrescentados em 0,5% devido ao incremento na utilização de oxigênio na fusão em FEA. Alguns aciaristas têm exigido DRI com maiores teores de carbono no intuito de substituir mais energia elétrica por energia química pela oxidação de carbono no banho.

3.2.

Considerações termodinâmicas da redução dos óxidos de ferro

Nos processos de redução de óxidos de ferro são utilizados agentes redutores como o monóxido de carbono (CO), o hidrogênio (H₂), ou ainda a mistura destes dois gases. A termodinâmica trata basicamente do equilíbrio existente entre as fases dos óxidos de ferro e estes agentes redutores, ou seja, definirá se uma determinada reação pode acontecer ou não. Diversos estudos concluíram que a redução dos óxidos de ferro é um processo complexo, o qual é influenciado principalmente pela natureza física dos minérios de ferro e pela mudança de estrutura do sólido durante a redução ^(14,35,39,85).

3.2.1.

Diagrama de equilíbrio Fe – O

O diagrama de equilíbrio de fases do sistema Fe-O, mostrado na **figura 21**, apresenta 6 fases principais, sendo elas: o ferro metálico (subdividido em ferro-alfa, ferro-gama e ferro-delta), wustita, magnetita, hematita, ferro líquido e óxido de ferro líquido.

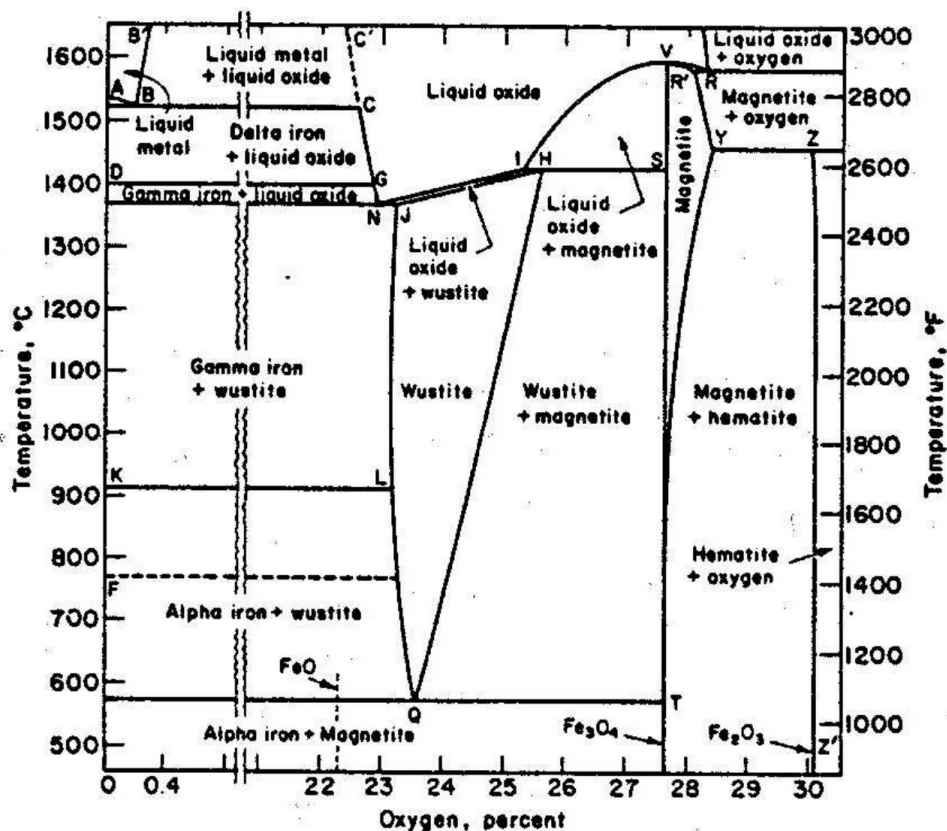


Figura 21 – Diagrama de equilíbrio ferro – oxigênio, (Fe-O). ⁽³⁸⁾

Algumas características destas fases são indicadas a seguir: ^(14,16,38)

✓ Hematita

A hematita é o maior estado de oxidação do ferro, apresentando a composição química Fe_2O_3 , correspondendo a 69,94% de ferro e 30,06% de oxigênio, quando pura (sem ganga). Apresenta estrutura HC (hexagonal compacta), é de cor normalmente acinzentada e tem peso específico aproximado de $5,25 \text{ t/m}^3$.

A hematita pode ser obtida também pela oxidação da magnetita. Nesse caso, dois diferentes tipos de óxidos com a mesma notação estequiométrica (Fe_2O_3) são obtidos: Maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Esta diferenciação se faz muito importante, pois na redução da Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) à Magnetita (Fe_3O_4) ocorre o efeito do crescimento anisotrópico da estrutura de espinélio invertido CFC (cúbica de face centrada), o que normalmente implica em geração de trincas e microtrincas. A superfície resultante desta reação é maior, logo a Magnetita resultante desta reação é mais reativa do que a Magnetita mineral, mas por outro lado, apresenta menor resistência mecânica.

✓ **Magnetita**

A magnetita apresenta estrutura cristalina CFC (cúbica de face centrada) de espinélio invertido. A sua composição química é Fe_3O_4 , correspondendo a 72,36% de ferro e 27,64% de oxigênio quando pura. Normalmente de cor cinza escuro para preto, tem peso específico da ordem de $5,16 \text{ t/m}^3$.

✓ **Wustita**

A wustita apresenta uma estrutura cristalina CFC (cúbica de face centrada) com o íon de ferro arranjado nos interstícios octaédricos entre os íons de oxigênio. A wustita é insuficiente em ferro, por causa disso, a fórmula dela é FeO_y , onde y varia entre 1,05 (76,9% Fe e 23,1% O) e 1,20 (74,4% Fe e 25,6% O).

A wustita é instável em temperaturas abaixo de 560°C , quando ela se decompõe em $\text{Fe-}\alpha$ + magnetita ($4 \text{ "FeO"} \Rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe-}\alpha$).

✓ **Ferro**

O ferro puro apresenta-se em temperatura ambiente e até 912°C sob a forma alotrópica alfa (α), denominado Ferro- α , possuindo uma estrutura cristalina do tipo cúbico de corpo centrado (CCC).

A partir de 912°C até 1394°C no estado alotrópico gama (γ), denominado Ferro- γ com reticulado cúbico de face centrada (CFC).

A partir de 1394°C até 1538°C no estado alotrópico delta (δ), chamado Ferro- δ com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC).

O ponto de fusão do ferro é 1538°C. Abaixo da temperatura de Curie, ou seja, 768°C, o ferro é ferromagnético.

3.2.2.

Diagrama de equilíbrio ferro - carbono (Fe-C)

No estado sólido, a solubilidade do carbono em ferro varia dependendo da temperatura ^(16,35). O sistema ferro-carbono é de alta importância técnica e de grande interesse científico, não somente pela existência do sistema estável Fe-grafite e o sistema instável Fe-cementita, ou pelas várias microestruturas que podem ser obtidas por diferentes teores de carbono e tratamentos térmicos. As reações e processos na carburização de ferro e aço em misturas gasosas são muito complexos e também importantes. Em atmosferas carburizantes, carbono é transferido dentro da solução sólida de Fe- α ou Fe- γ , esse processo é chamado de carburização e acontece com $a_C < 1$ ($a_C = 1$, em equilíbrio com grafita) sendo muito próxima ao equilíbrio. ⁽⁵¹⁾

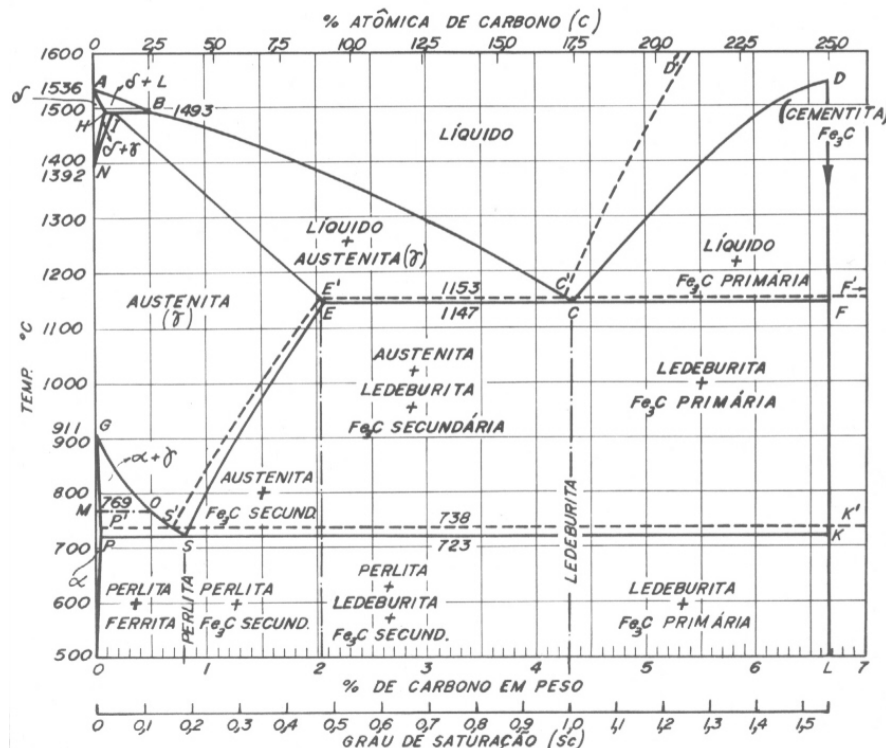


Figura 22 – Diagrama de equilíbrio Fe – C. ⁽³⁸⁾

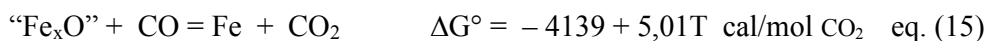
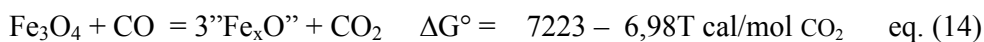
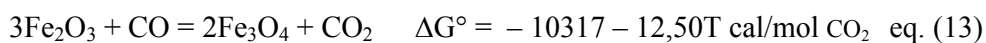
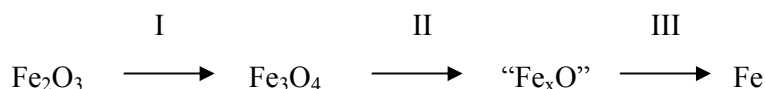
O diagrama Fe-C, na **figura 22**, é de fato, um diagrama Fe-Fe₃C, visto que a sua extremidade direita corresponde a 6,7% de carbono, que é a composição do

carboneto de ferro Fe_3C . Vários fatores podem afetar o posicionamento das curvas de equilíbrio apresentadas no diagrama Fe-C, principalmente a adição de elementos de liga. ^(16,35,38)

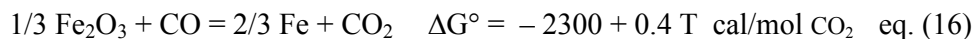
3.2.3.

Redução dos óxidos de ferro pelo monóxido de carbono

A redução dos óxidos de ferro pelo $\text{CO}_{(g)}$ acontece em três estágios para temperaturas acima de 570°C ^(14,41).



A reação global de redução dos óxidos de ferro pelo CO é exotérmica.



Em temperaturas abaixo de 570°C , a wustita, $\text{"Fe}_x\text{O"}$, é metaestável e a redução em baixas temperaturas ocorre em apenas dois estágios. Porém, a magnetita é reduzida a ferro diretamente, assim:



3.2.3.1.

Diagramas de oxi-redução – Diagrama de predominância Fe-O-C

A **figura 23** mostra o equilíbrio para o sistema Fe-C-O o qual é muito importante para os processos de redução dos óxidos de ferro ^(35,39,40,41). Na figura podemos ver que em temperaturas acima de 710°C , todos os óxidos de ferro podem ser reduzidos por misturas de CO/CO_2 a uma pressão total de 1 atm, os

quais estão em equilíbrio com carbono e podem ser reduzidos conseqüentemente pelo próprio carbono. A baixas temperaturas só algumas misturas têm ação de redução sobre wustita a qual está supersaturada de carbono e que conseqüentemente, de acordo à reação de Boudouard, deve reagir para a deposição de carbono ^(35,38,41).

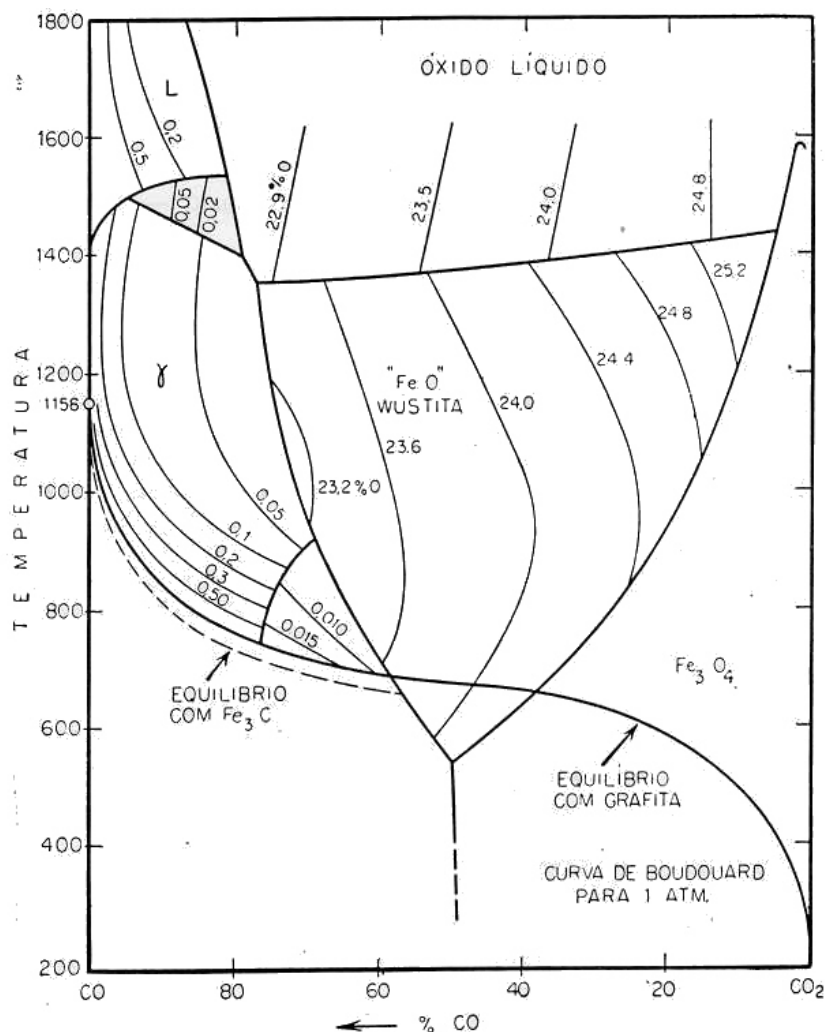


Figura 23 – Diagrama de Chaudron (Oxi-Redução). ⁽³⁸⁾

3.2.3.2.

Diagrama de Boudouard - A gaseificação do carbono

A reação de Boudouard é endotérmica e, portanto, favorecida em altas temperaturas. Esta reação tem muita importância nos processos de redução e carbonetação dos óxidos de ferro ^(35,40,56). A curva da reação de Boudouard é a

responsável por definir o equilíbrio entre o carbono e as suas fases gasosas CO e CO₂.

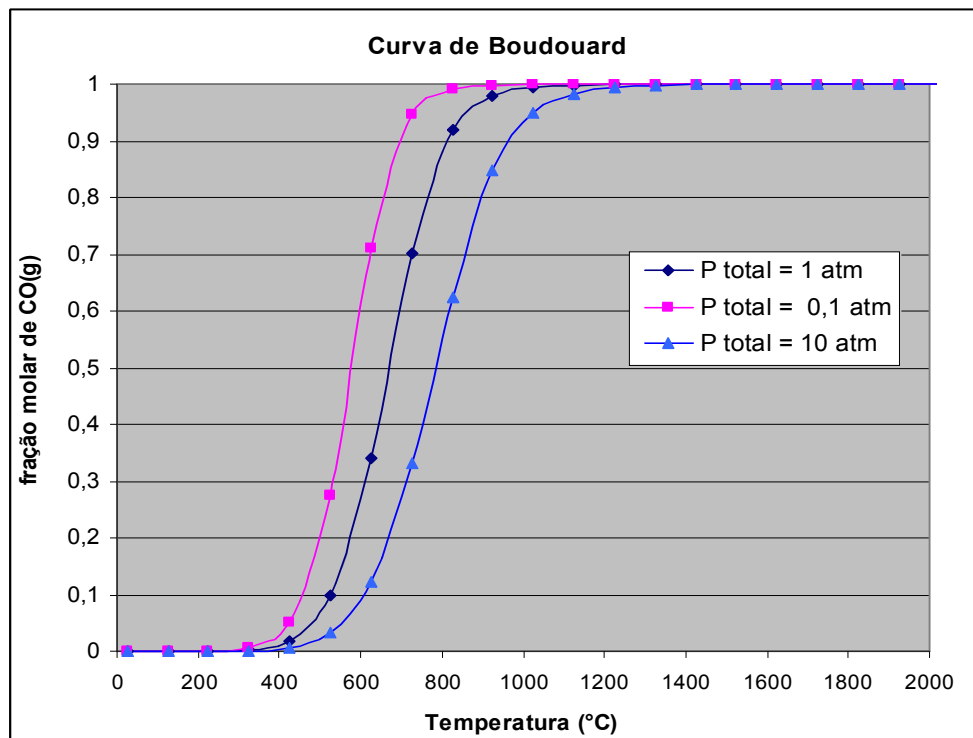
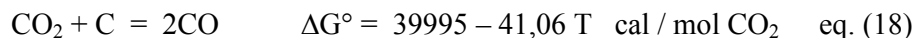


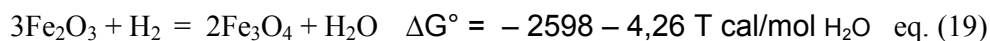
Figura 24 – Efeito da pressão sobre o equilíbrio da reação de Boudouard. ⁽⁴⁰⁾

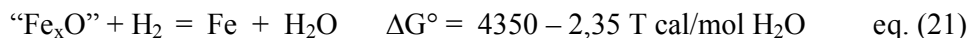
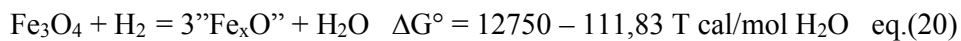
Note-se na **figura 24** a influência da pressão sobre o equilíbrio do sistema. Como pode-se observar da reação de Boudouard, um volume de CO₂ produz dois volumes de CO à pressão constante, logo esta reação causará um aumento na pressão total do sistema.

3.2.4. Redução dos óxidos de ferro pelo hidrogênio

Os óxidos de ferro também podem ser reduzidos pelo hidrogênio, no processo de redução direta, esse gás é gerado pela reforma catalítica do gás natural.

A redução pelo hidrogênio ocorre em três estágios ⁽¹⁴⁾:





3.2.4.1.

Diagrama de predominância Fe-O-H

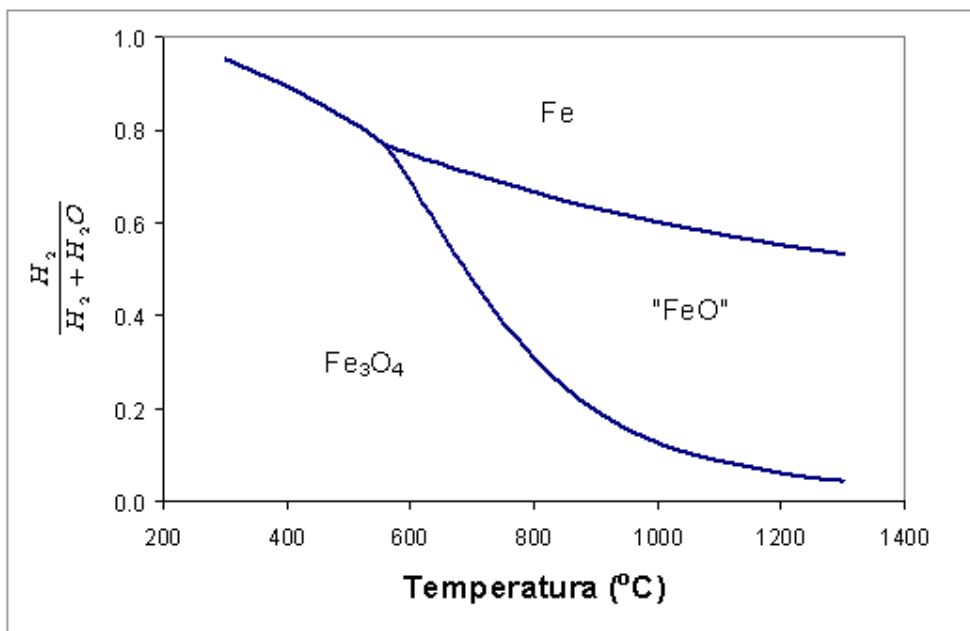


Figura 25 – Diagrama de predominância operacional Fe-O-H. ^(38,52,54)

A partir das reações de equilíbrio entre os óxidos de ferro com o hidrogênio, pode-se levantar o diagrama de predominância de fases Fe-H-O, como mostrado na **figura 25**. Apesar da viabilidade técnica, o uso de hidrogênio como agente termo-redutor em processos de redução é inferior ao uso de carbono pelas seguintes razões ⁽³⁸⁾:

- Hidrogênio pode servir como agente redutor ou combustível, mas nunca para os dois, tal como o carbono;
- Na etapa crítica (“FeO” → Fe), a redução via hidrogênio é endotérmica, enquanto CO realiza esta tarefa exotermicamente;
- O poder redutor de misturas H₂/H₂O deteriora com a diminuição da temperatura, resultando em menor taxa de utilização de H₂ nos gases de

topo. Misturas CO/CO₂ comportam-se de maneira oposta com o aumento da temperatura;

- Hidrogênio precisa ser produzido industrialmente, normalmente com alto custo.

3.2.5.

Redução dos óxidos de ferro pela mistura CO e H₂

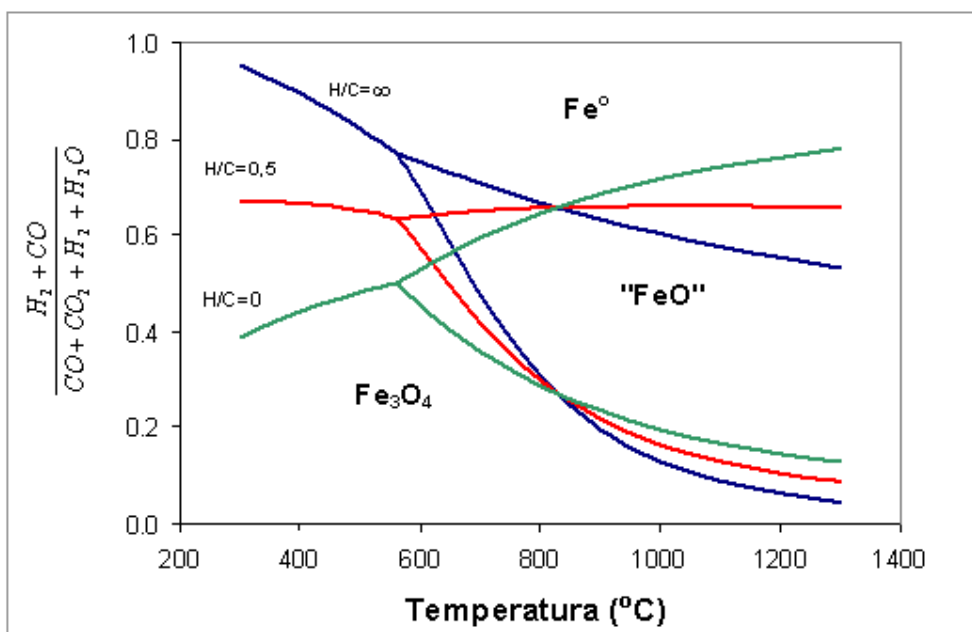


Figura 26 – Diagrama de predominância operacional para o sistema Fe-O-C-H. ⁽³⁸⁾

Em vários processos de redução, os óxidos de ferro não são reduzidos apenas por CO ou por H₂, mas sim por uma mistura dos dois agentes, em proporções que dependem do processo em questão. No diagrama de oxidação-redução Fe-C-H-O, da **figura 26**, nota-se que, termodinamicamente, em temperaturas menores que 810°C o monóxido de carbono é o melhor redutor, enquanto que para temperaturas maiores o comportamento se inverte e o H₂ passa ser o melhor redutor. ^(38,39)

A relação entre os gases de hidrogênio (H₂ + H₂O) e de carbono (CO + CO₂) é definida pelo parâmetro $\eta_{H/C}$. Os processos clássicos de redução operam com diferentes valores de $\eta_{H/C}$, conforme pode ser visto pela **tabela 8**. O processo

HYL tem a sua composição gasosa mais rica em hidrogênio, e devido à endotermicidade das reações de redução com H_2 , essa tecnologia requer temperaturas de redução maiores do que as utilizadas no processo Midrex.

Tabela 8 – Relação H/C de algumas tecnologias de redução. ^(34,38)

Tecnologia	$\eta_{H/C}$
$\eta_{H/C} = 1 (\rightarrow \infty)$	H_2 : H_2O somente
HyL	3,5
Midrex	1,6
Alto-Forno a coque	$\sim 0,0$
$\eta_{H/C} = 0$	CO: CO_2 somente

No diagrama Fe-C-H-O, no qual se avalia a estabilidade dos óxidos de ferro em atmosferas contendo CO , CO_2 , H_2 e H_2O , consideram-se as seguintes informações:

- ✓ O poder ou potencial redutor indica a maior ou menor presença dos redutores H_2 e CO na mistura gasosa e é definido pela seguinte expressão:

$$\Omega = \frac{\%H_2 + \%CO}{\%H_2 + \%H_2O + \%CO + \%CO_2} \quad \text{eq. (22)}$$

- ✓ O índice $\eta_{H/C}$, cujas misturas gasosas contendo somente CO e CO_2 assumem o valor 0 e aquelas misturas em que apenas coexistem H_2 e H_2O assumem um valor muito grande e próximo a infinito.

$$\eta_{H/C} = \frac{\%H_2 + \%H_2O}{\%CO + \%CO_2} \quad \text{eq. (23)}$$

3.2.6. Termodinâmica da carburização

O teor de carbono presente no pré-reduzido é uma característica muito importante ⁽³⁵⁾, nesse sentido, detalham-se a seguir aspectos relacionados com a termodinâmica da carburização.

Mondall et. al. ⁽³⁷⁾, realizaram a análise termogravimétrica (TGA) da redução de Fe_2O_3 com 100% CO na faixa de temperatura de 800 - 900°C. Os produtos sólidos foram analisados via difração de raios X, identificando-se a presença de ferro, grafite e carvão de ferro. As reações consideradas nesse estudo foram a redução de óxidos de ferro, a reação de Boudouard e as de formação de carvão de ferro. Adicionalmente à redução da wustita para ferro metálico, é esperada a ocorrência simultânea da decomposição de monóxido de carbono pela reação de Boudouard invertida e a carburização. A análise termodinâmica indica que em baixas temperaturas (menores que 1000°C) e altas concentrações de CO na presença de ferro metálico se viabiliza a deposição de carbono, entanto que, incrementos de temperatura e concentração de CO levam à redução de óxidos de ferro ⁽³⁷⁾.

No trabalho titulado Funções termodinâmicas de elementos metálicos na carburização ⁽⁵⁰⁾, são relatados os aspectos termodinâmicos de elementos metálicos, tipicamente Fe, Ni e Cr, no processo de carburização em misturas gasosas carburizantes, isto é, $\text{CH}_4\text{-H}_2$, CO-CO_2 e $\text{CO-H}_2\text{O-H}_2$ e suas possíveis contribuições para o entendimento do fenômeno de carburização. A carburização requer que a atividade do carbono na fase gasosa seja maior que a atividade do carbono na fase carvão/metálico, ou seja, $a_{\text{C (gás)}} > a_{\text{C (MzC/M)}}$. De maneira geral, em misturas gasosas carburizantes os elementos metálicos tendem a ser carburizados a maiores temperaturas em $\text{CH}_4\text{-H}_2$, e em menores temperaturas em misturas CO-CO_2 e $\text{CO-H}_2\text{O-H}_2$.

3.2.6.1.

Termodinâmica da carburização na fabricação de carvão de ferro

Uma análise, no equilíbrio, do desempenho de um reator para a produção de carvão de ferro foi realizada por Conejo e Martins ⁽⁵³⁾. Os autores indicam que esse material é produzido via um reação sólido-gás em menores temperaturas do que das utilizadas na produção do ferro esponja convencional. A referida análise baseou-se em cálculos termodinâmicos empregando uma mistura gasosa contendo $\text{CH}_4\text{-H}_2$ e foi realizada para definir as condições limites operacionais com respeito à temperatura e composição gasosa para um processo conduzido a pressão fixa.

Os resultados definem a composição da fase gasosa, pressão e temperatura para a máxima conversão em carvão de ferro sem deposição de carbono a partir do óxido de ferro alimentado. Nesse caso, há somente um grau de liberdade, uma vez que o gás alimentado é especificado e, com uma variável para especificar, somente pressão ou temperatura podem ser arbitrariamente selecionadas.

Um estudo sobre a estabilidade das fases e a cinética de conversão de hematita a cementita foi realizado por Conejo et al ⁽⁵⁵⁾. A pesquisa dos autores examinou a estabilidade das fases características do sistema Fe-C-H-O, tanto quanto a cinética heterogênea do processo de conversão. A composição de equilíbrio da fase gasosa associada com a fase condensada específica tem sido disposta num diagrama triangular que inclui os campos para a fase condensada meta-estável, para a fase gasosa meta-estável e também a incorporação do limite de saturação para carbono amorfo e carbono grafítico. A função catalítica do ferro nascente e da superfície do carvão de ferro também foi examinada.

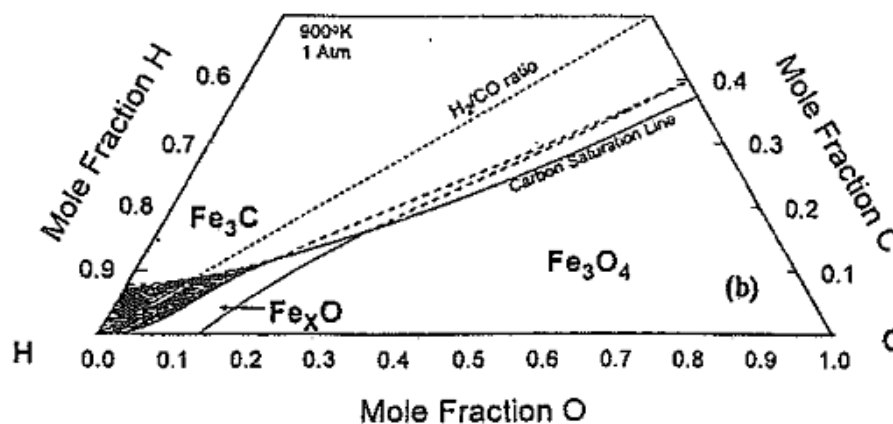


Figura 27 – Diagrama de estabilidade de fases para o sistema Fe-C-H-O a 900K e 1 atm de pressão total. Configuração da fase condensada metaestável. ⁽⁵⁵⁾

Os campos metaestáveis do diagrama ternário Fe-C-H-O foram desenvolvidos também por Conejo et al ⁽⁵⁵⁾. No referido diagrama foi descoberto que os experimentos de carburização com composições de misturas gasosas localizadas na região onde ferro seria esperado como fase estável foi formada o carvão de ferro ao invés de ferro metálico. A **figura 27** ilustra a configuração da fase condensada metaestável que foi desenvolvida pela extrapolação do limite

para $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}_x\text{O}$ dentro do campo do ferro estável termodinamicamente, isto é, pela eliminação dos limites $\text{Fe}/\text{Fe}_x\text{O}$ e $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}$ nesta região. A região sombreada na figura corresponde à região onde carvão de ferro pode ser produzido sem a deposição de carbono a 1 atm de pressão total, somente se o equilíbrio CH_4 , H_2 , H_2O , CO e CO_2 é atingido na fase gasosa.

3.2.6.2.

Termodinâmica da carburização na fabricação de DRI

O conteúdo de carbono no ferro esponja tem um efeito importante na fusão e no tipo de escória no FEA. O processo de produção de ferro esponja em forno de cuba, tipo COREX, foi simulado em laboratório e é apresentado por Lu et. al. ⁽⁵⁸⁾ no trabalho titulado: mecanismos de carburização e comportamento da distribuição de carbono durante o processo de redução direta em forno de cuba. Em base aos resultados obtidos, os mecanismos da carburização e a distribuição do carbono na carga foram discutidos, dividindo “artificialmente” o forno em duas zonas. Na zona onde as temperaturas reinantes são menores a 724°C , o potencial de carbono na fase gasosa do forno é maior do que o potencial da carga, por causa disso, a carga está sempre num processo de carburização via a reação $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$. Por outro lado, o conteúdo de carbono no ferro esponja incrementa rapidamente numa zona menor do forno onde a temperatura está acima de 724°C , sendo a principal razão a presença do alcatrão na fase gasosa.

No desenvolvimento experimental desse trabalho ⁽⁵⁸⁾, a composição da mistura gasosa de entrada ao forno de cuba constou de 67,47% CO , 23,13% H_2 , 3,20% CO_2 e 2,41% CH_4 . A composição do gás de topo foi 40,21% CO , 16,20% H_2 , 33,24% CO_2 e 1,78% CH_4 .

A relação entre o conteúdo de carbono da carga no forno de cuba e a temperatura é mostrada na **figura 28**. Nessa figura pode-se ver que o conteúdo de carbono da carga no interior do forno aumenta rapidamente após 724°C aproximadamente, baseado nisso, o forno de cuba pode ser “artificialmente” dividido em duas zonas para uma melhor análise do conteúdo de carbono na carga no interior do forno, ou seja, uma zona onde as temperaturas são menores que 724°C e outra, onde as temperaturas são maiores.

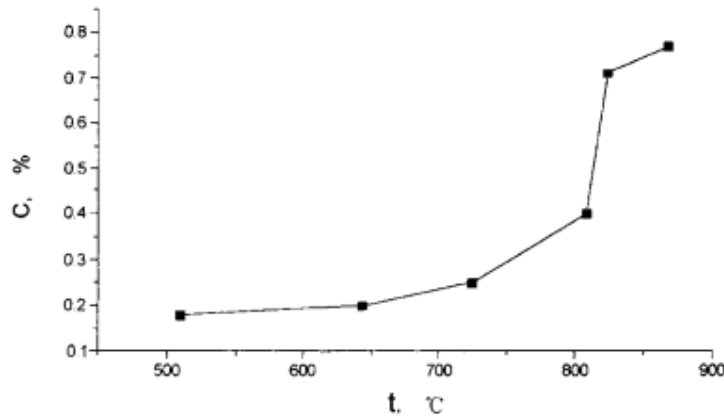
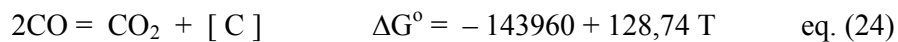


Figura 28 – Relação entre o conteúdo de carbono e a temperatura da carga no interior do forno de cuba. ⁽⁵⁸⁾

Reação de carburização do CO na zona do forno de cuba com temperaturas abaixo de 724°C

A natureza do gás é expressa em termos de potencial de carbono. Para a reação de carburização na presença de ferro metálico, temos:



Analisando a eq. (24) no estado padrão, a temperatura de carburização do ferro metalizado esta abaixo de 1118°C. No estado de equilíbrio, o Kp da eq. (24) é:

$$K_p = \{ p_{\text{CO}_2} / p_{\text{CO}}^2 \} \times a_{[\text{C}]} \quad \text{eq. (25)}$$

O equilíbrio do conteúdo de carbono no ferro metalizado pode ser obtido da equação (25), como:

$$N_C = \{ (\% \text{CO})^2 / (100 - \% \text{CO}) \} \times \{ P / \gamma_C \} \times \{ K_p / 100 \} \quad \text{eq. (26)}$$

Onde N_C é o equilíbrio do conteúdo de carbono do ferro metalizado sólido, %CO é a concentração volumétrica do CO na fase gasosa em equilíbrio, P é a pressão principal do gás, γ_C é o coeficiente de atividade do carbono no ferro e Kp é a constante de equilíbrio da reação mostrada na eq. (24). A relação entre Kp e a temperatura é:

$$\log K_p = [8710 / T] - 8,94 \quad \text{eq. (27)}$$

Os autores, pela substituição dos dados experimentais na equação acima, encontraram que o conteúdo máximo de carbono em equilíbrio, N_C , é igual a 0,022% sob as condições operacionais no forno de cuba e basicamente a carburização toma lugar na zona do Fe α . Evidentemente, o conteúdo máximo de carbono da carga, nessa zona, medida pelos experimentos, é muito maior do que o valor de equilíbrio (como é mostrado na **figura 28**). Adicionalmente, em presença de ferro metálico o monóxido de carbono carburiza o ferro pela reação:



Mas a Fe_3C produzida é instável, reagindo da seguinte forma:



Com:

$$\Delta G_{28}^\circ = 29040 - 28,03 T \quad (25 - 727^\circ\text{C}) \quad \text{eq. (30)}$$

$$\Delta G_{29}^\circ = 11234 - 11 T \quad (727 - 1137^\circ\text{C}) \quad \text{eq. (31)}$$

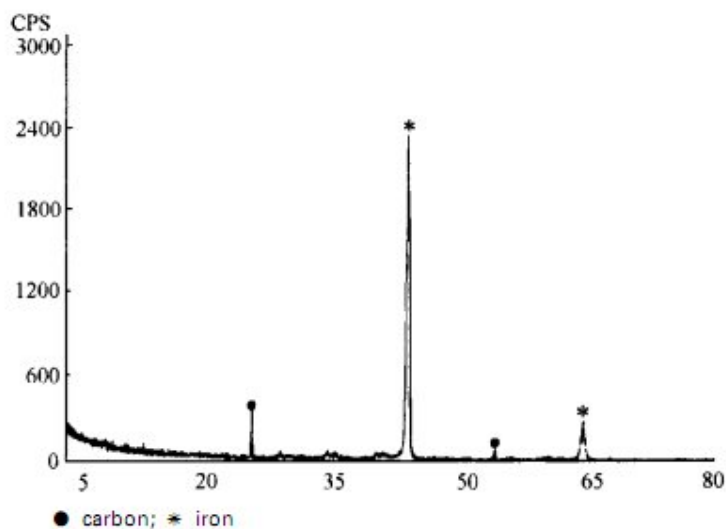


Figura 29 – Análise de raios X em aglomerado de carbono. ⁽⁵⁸⁾

Nas equações acima foram consideradas substâncias puras no estado padrão e os cálculos indicaram que não existem condições termodinâmicas para a formação de cementita. Para provar isso, uma análise de raios X em aglomerados foi realizada

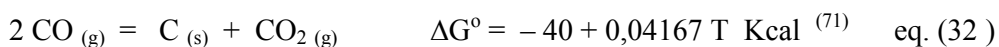
e não foi encontrado Fe_3C , como mostra a **figura 29**. A partir da referida análise, conclui-se que a dissolução de carbono no metal na carga do forno de cuba é extremamente pequena. ⁽⁵⁸⁾

Natureza do conteúdo de carbono da carga na zona do forno de cuba com temperaturas acima de 724°C

Como é mostrado na **figura 28**, o conteúdo de carbono no ferro esponja incrementa rapidamente na zona inferior do forno de cuba com temperaturas acima de 724°C. De acordo ao diagrama de fase binário do sistema Fe-C, acima de 727°C o Fe_α muda para Fe_γ com um conseqüente incremento na dissolução de carbono, isto é, de 2,11%C em 1153°C para 1%C em 850°C. Por causa das limitações da termodinâmica, a carburização do Fe_γ está longe do equilíbrio no forno de cuba. Por causa disso, o rápido incremento do conteúdo de carbono do ferro esponja produzido no forno de cuba nas zonas com temperaturas acima de 724°C não é devido à presença de $\text{Fe } \gamma$. ⁽⁵⁸⁾

**3.2.6.3.
Termodinâmica da deposição de carbono (carbono Pick Up) e a reação de Boudouard**

A reação de Boudouard proporciona a base para determinar o potencial da deposição de carbono da mistura gasosa CO-CO_2 ⁽⁵⁵⁾. A baixas temperaturas e à esquerda da curva de Boudouard, o CO_2 é a fase gasosa estável. Nessas condições, o CO decompõe-se a CO_2 e deposita-se como carbono sólido na forma de fuligem. Parte do carbono desta fuligem é encontrada no ferro esponja ⁽³⁵⁾.



Observando a variação de energia livre, se vê que a decomposição de CO em C e CO_2 é favorecida em baixas temperaturas, e o CO se torna mais estável a medida que a temperatura aumenta. Isso implica que a concentração de carbono na superfície de uma partícula de ferro que é carburizada com CO será maior a medida que a temperatura diminui, embora esse fato inibirá a difusão de carbono até o interior da partícula, pois o processo difusivo está controlado de maneira direta pela temperatura. Portanto, é evidente que no processo de carburização com

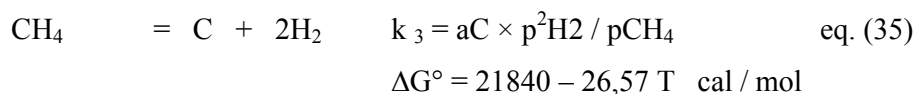
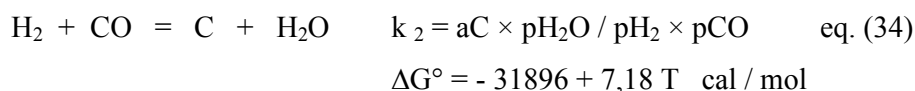
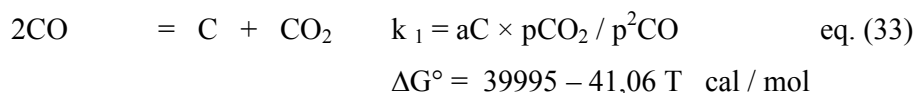
CO participam dois mecanismos competitivos, um termodinâmico e outro difusivo.⁽⁷¹⁾

A formação de carbono livre é o primeiro resultado da presença de misturas gasosas contendo componentes carburizantes, tais como CO e CH₄, os quais quando submetidos a mudanças em temperatura ou variações na atividade de carbono na fase gasosa, o leva a precipitação⁽⁵⁵⁾. Carbono sólido precipita da fase gasosa em certas condições de pressão e temperatura quando sua atividade atinge a unidade. Se a atividade é menor que a unidade, então o carbono permanece estável na fase gasosa, por outro lado, precipita como fuligem.

Turkdogan⁽⁵⁶⁾ definiu duas condições necessárias para a deposição de carbono livre (carbono sólido) a partir de gases carburizantes:

- a hipotética atividade termodinâmica do carbono no gás relativo ao grafite, deve ser maior que a unidade;
- a temperatura deve ser suficientemente alta; e/ou, um catalisador deve estar presente para ativar a reação.

A atividade do carbono em misturas gasosas carburizantes é definida pelo numero específico de reações independentes envolvendo as várias espécies. No sistema composto de CO, CO₂, H₂O e CH₄, a (hipotética) atividade do carbono na mistura gasosa em equilíbrio, deve simultaneamente satisfazer os seguintes três equilíbrios:



Para uma pressão P do gás misturado em equilíbrio, nos temos:

$$p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} + p_{\text{H}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{CH}_4} = P \quad \text{eq. (36)}$$

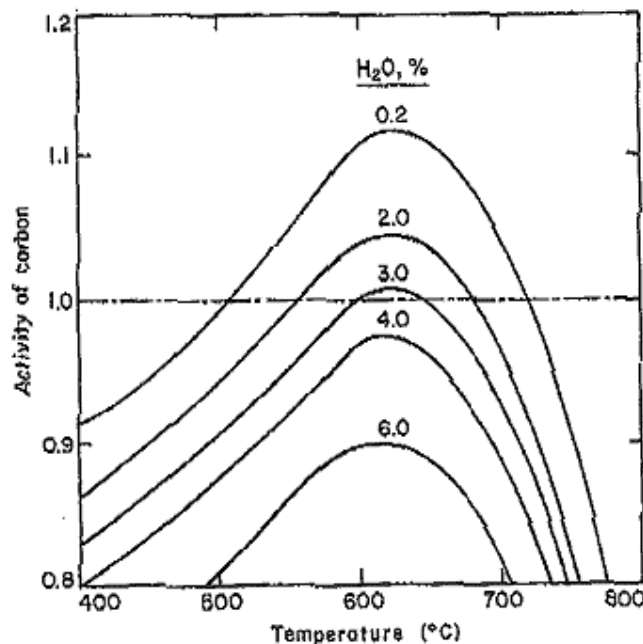
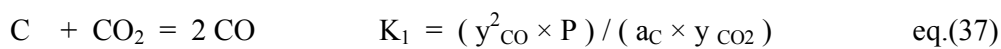


Figura 30 – Atividade calculada do carbono para o completo equilíbrio gasoso a 4 atm e temperaturas indicadas para o gás natural reformado contendo 73% H₂, 18% CO, 8% CO₂ e 1% CH₄ para os quais uma quantidade indicada de H₂O é adicionada. ⁽⁵⁶⁾

A **figura 30** mostra um exemplo gráfico da variação da atividade de carbono, relativo ao grafite, em função da temperatura, para um completo equilíbrio gasoso a uma pressão total de 4 atm nas temperaturas e misturas gasosas indicadas, para os quais tem sido adicionado H₂O de 0,2 até 6%. No referido gráfico podemos ver que quando a atividade do carbono no gás em equilíbrio excede a unidade, a deposição de carbono é iminente. Com a adição de 0,2% de H₂O à mistura gasosa, não deveria ter deposição de carbono na mistura gasosa em equilíbrio nas temperaturas abaixo de 512°C e acima de 720°C. Ainda, quando óxidos de ferro são reduzidos em misturas gasosas semelhantes, a deposição de carbono foi observada em todas as temperaturas abaixo de 1000°C, indicando a falta de um completo equilíbrio gasoso. Os resultados experimentais sugerem que a deposição de carbono pode ocorrer durante o re-aquecimento do gás natural reformado nas operações industriais, ainda quando a atividade do carbono calculada é menor que um (unidade) na mistura gasosa sob condições de equilíbrio.

A deposição de carbono, desde o ponto de vista termodinâmico foi analisada no trabalho sobre a redução de partículas de hematita na mistura H₂-CO em baixas temperaturas ⁽⁵⁷⁾, isto é, 550 – 650°C. Quando um gás carburizante é utilizado na mistura gasosa redutora, este tende a depositar grandes quantidades de carbono sólido, afetando dessa forma a taxa de redução dos óxidos de ferro. Este fenômeno de deposição de carbono é especialmente associado em baixas temperaturas. O carbono sólido precipita a partir da fase gasosa em certas condições de pressão e temperatura e quando a sua atividade alcança a unidade. Se a atividade do carbono na fase gasosa é menor que um, o carbono permanece estável na fase gasosa, por outro lado, precipitará como fuligem ⁽⁵⁷⁾.

O estabelecimento de reações químicas independentes define o estado de equilíbrio nesse sistema:



$$\Delta G^\circ = 39995 - 41,06 T \quad \text{cal / mol}$$



$$\Delta G^\circ = -53736 + 33,74 T \quad \text{cal / mol}$$



$$\Delta G^\circ = -8064 + 33,89 T \quad \text{cal / mol}$$

Sendo y_i a fração molar para a espécie i , com os gases envolvidos CH₄, CO, CO₂, H₂O e H₂ nomeados com os números de 1 a 5, respectivamente, temos a condição seguinte:

$$y_1 + y_2 + y_3 + y_4 + y_5 = 1 \quad \text{eq. (40)}$$

Com essas condições foram levantados gráficos que representam a atividade do carbono na mistura H₂-CO como função da temperatura (350 a 1350°C) a uma determinada pressão. De uma forma geral, a atividade do carbono incrementa com o decréscimo da temperatura. Essa definição inclui o potencial de fuligem, o qual incrementa durante o resfriamento em processos industriais. De acordo aos resultados mostrados pelo autor, esse comportamento obedece somente para as misturas ricas em CO.

3.3.

Considerações cinéticas e fenomenológicas da redução dos óxidos de ferro

A redução dos óxidos de ferro é um processo complexo que principalmente é influenciado pela natureza física dos minérios de ferro e pela mudança de estrutura nos sólidos que acontecem no decorrer da redução. São muitos os fatores que afetam a taxa da reação química, tais como origens e composição dos óxidos, vazão e composição dos gases redutores e a temperatura ⁽⁶⁸⁾.

Vale enfatizar aqui que, a produção de ferro primário em estado sólido a partir dos óxidos de ferro envolve a remoção de oxigênio dos óxidos de ferro por reações heterogêneas, e mais, sob baixas temperaturas de redução o hidrogênio é mais eficiente que o monóxido de carbono como redutor, pois com H_2 consegue-se maior conversão e também maiores velocidades de redução ^(39,78). A bibliografia é rica em informações referentes à cinética de redução de óxidos de ferro com os diferentes agentes redutores, e ainda, com a mistura destes, nas temperaturas dos processos de redução direta.

Tendo em conta que a carburização é um processo complexo e importante que acontece nos processos de redução em baixas temperaturas (processos de redução direta) e em altas temperaturas (processos em alto forno) ⁽⁶⁹⁾, regido por diferentes mecanismos e já que o foco principal do presente trabalho é exatamente a carburização ocorrente na redução direta – processo em baixas temperaturas sem a presença de fase líquida – o direcionamento da pesquisa bibliográfica terá este norte.

3.3.1.

Cinética da redução de óxidos de ferro com CO puro

Mondal et. al. ⁽³⁷⁾ apresentam uma avaliação da cinética de redução de Fe_2O_3 em presença de monóxido de carbono puro (CO) na faixa de temperaturas de 800-900°C utilizando TGA. Após redução, a análise de difração de raios X dos produtos sólidos identificou a presença de ferro, grafite e carbetos de ferro. Um modelo cinético baseado numa equação de taxa de primeira ordem foi desenvolvido e os dados de TGA serviram para estimar a constante de taxa de

cada reação considerada, isto é, reação de redução de óxido de ferro, reação de Boudouard e reação de formação de carvão de ferro.

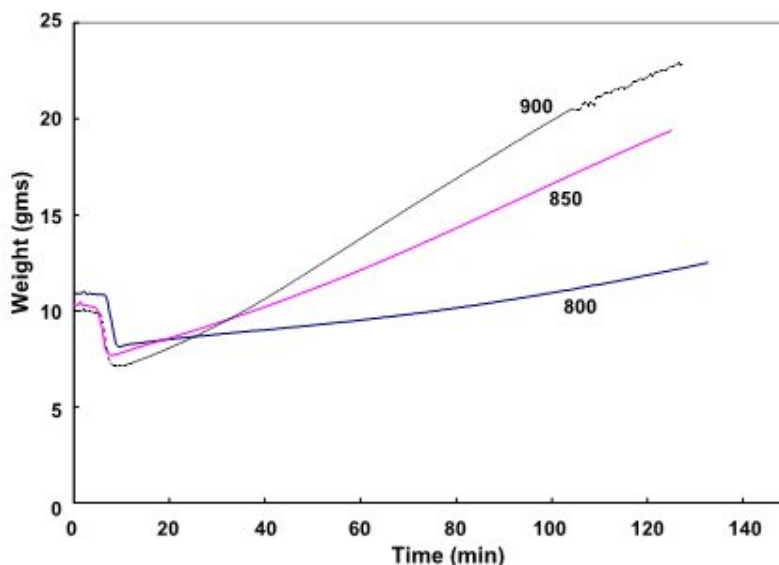


Figura 31 – Curvas experimentais de TGA obtidas da redução de amostras grosseiras de óxido de ferro com CO puro a 800, 850 e 900°C. ⁽³⁷⁾

Os autores também apresentaram gráficos de massa vs tempo, obtidos do TGA, nas temperaturas de 800, 850 e 900°C, quando indicaram uma perda de peso nos 5 primeiros minutos seguida por um contínuo incremento de peso, como ilustrado na **figura 31**. A perda inicial de massa foi atribuída à redução dos óxidos de ferro pelo CO e o subsequente incremento na massa do sólido foi atribuído à deposição de carbono e a formação de carvão de ferro, fatos também evidenciados na difração de raios X ⁽³⁷⁾.

Piotrowski et.al. ⁽⁷⁰⁾, indica que a redução de hematita para wustita com CO é uma reação sólido-gás complexa, na qual, a cinética está focada na mudança estrutural no óxido de ferro intermediário (magnetita) formado durante a reação. Adicionalmente, num estágio avançado do processo, o progresso da redução é fortemente controlado pela difusão interna dos gases redutores. A estrutura porosa, determinada pela transformação cristalina hematita-magnetita e magnetita-wustita, pode afetar consideravelmente a taxa do processo global de

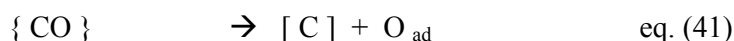
redução, além da deposição de carbono na superfície pela reação de Boudouard, que influencia na difusão já que cria uma resistência na passagem dos gases.

No trabalho titulado Análise da carburização de ferro de redução direta com CO mediante modelamento matemático ⁽⁷¹⁾, os autores analisaram o mecanismo da carburização de uma partícula esférica de ferro numa atmosfera de CO, simulando dessa forma uma partícula de ferro esponja num reator de redução direta. Para o modelamento empregaram a equação da continuidade em coordenadas esféricas, a qual foi resolvida numericamente em estado transitório utilizando o método de diferenças finitas. Os autores consideraram a dependência da temperatura no coeficiente de difusão do carbono. Empregando dados publicados na literatura pelo autor Murakami, foi obtida uma expressão relacionando a concentração de carbono na superfície da partícula em função do tempo e da temperatura.

O autor indica que no estudo da cinética de carburização de ferro sólido numa atmosfera rica em CO devem ser consideradas três etapas fundamentais:

- i) Transporte do CO do fluido até a fronteira gás-sólido.
- ii) Reação de interface entre o CO e o ferro.
- iii) Difusão do carbono no ferro desde a superfície até o interior do sólido.

As reações de interface podem se expressar da seguinte maneira:



onde,

{ } representa a fase gasosa,

[] representa a fase metálica,

“ad” representa a adsorção da espécie considerada no ferro, neste caso, o oxigênio.

Por outro lado o autor ⁽⁷¹⁾ também faz comentários muito gerais, indicando que o transporte de CO até a interface gás-sólido não seria a etapa controladora, pois se dispõe de uma atmosfera rica em CO, bem agitada e que flui de maneira continua. Os resultados das simulações numéricas mostraram que o mecanismo

que controla o processo é o transporte de massa. Em temperaturas menores à eutectica a etapa controladora é a difusão do carbono. O modelo é potencialmente útil para otimizar as condições operativas da seção de carburização em reatores de redução direta e no desenho de novos processos de fabricação de ferro primário que pretendem reduzir drasticamente os consumos de energia mediante a diminuição da temperatura de fusão do ferro esponja obtido. ⁽⁷¹⁾

3.3.2.

Cinética da redução de óxidos de ferro com a mistura CO - H₂

O estudo da cinética de redução de partículas de Fe₂O₃ com misturas CO-H₂ na faixa de temperatura de 550 a 650°C ⁽⁵⁷⁾ objetivou a análise do comportamento da deposição de carbono dos gases redutores e a cinética de redução das partículas de hematita em baixas temperaturas. Os resultados nas condições desse trabalho mostraram a variação da redução em função da composição gasosa e da temperatura permitindo as seguintes conclusões:

- A taxa de redução diminui com o incremento da concentração de CO na mistura gasosa.
- Na faixa de temperatura investigada (550-650°C) somente o H₂ pode produzir a completa conversão de óxidos de ferro em ferro metálico.
- A adição de CO na mistura gasosa produz diminuição na conversão e este decréscimo na conversão é não linear em relação à pressão parcial de CO.
- A taxa de redução aumenta com o incremento da temperatura como esperado, exceto para a mistura gasosa contendo 75% CO quando a deposição de carbono é controladora.

Os valores de energia de ativação ajudam a delinear os mecanismos de reação. Nesse trabalho ⁽⁵⁷⁾, de acordo com os resultados de energia de ativação obtidos da taxa de redução, considerando o 50% de redução com respeito ao máximo alcançado na maioria das misturas gasosas empregadas, o mecanismo de controle misto aparece como controlador da redução, exceto para as misturas contendo 50% H₂ e 50% CO. Os valores de energia de ativação encontrados variam de acordo à composição gasosa empregada, estando estas entre valores de 7 a 34 kcal/mol. No mecanismo de controle misto, o transporte de massa da fase

gasosa para a interface de reação e a reação química, são os controladores do processo global. Uma vez que átomos de carbono precipitam na superfície do sólido ocupando os sítios ativos para a reação, dessa forma o redutor gasoso chega à superfície do sólido, porém a própria camada de carbono diminui o contato da superfície reacional, ocasionando lentidão na velocidade de reação.

Esse comportamento foi também reportado por Towhidi e Szekely ⁽⁷⁵⁾. Quando são usadas misturas compostas por CO e H₂ os autores reportam que dois processos competem durante a redução de óxidos de ferro, sendo estes, a redução e a precipitação de carbono. Indicam ainda que quando a taxa de deposição de carbono é maior que a taxa de redução ocorre uma situação onde a taxa global de redução diminui.

A cinética de redução de pelotas hematíticas comerciais de baixa sílica com mistura CO - H₂ na faixa de temperatura de 600-1234°C foi estudado por Towhidi e Szekely ⁽⁷²⁾, mostrando os resultados experimentais da redução com H₂ puro e com a mistura CO+H₂. Do ponto de vista prático, os resultados obtidos utilizando a mistura gasosa são de maior interesse, entanto que os resultados obtidos com H₂ puro foram úteis para estabelecer o comportamento padrão da redução. Adicionalmente, a deposição de carbono é um fator complicador nos experimentos com a mistura gasosa CO+H₂ para algumas faixas de temperatura, fato que não se apresenta quando H₂ puro era utilizado como redutor. As medidas cinéticas foram complementadas com a caracterização estrutural do reagente sólido e com as amostras parcialmente reagidas. Os resultados deste trabalho indicaram os seguintes mecanismos de controle e comentários adicionais importantes ⁽⁷²⁾:

- Quando foi utilizado H₂ puro como redutor, a taxa global de reação teve controle difusional para níveis de conversão de 0,5 a 0,9; sendo que os valores exatos desses níveis de conversão dependem da temperatura e do tamanho de partícula.
- Quando foi utilizada a mistura gasosa CO+H₂, a leitura do controle difusional foi difícil de perceber. Neste caso, a taxa global de redução foi

marcadamente dependente da composição gasosa, mostrando que quanto maior o teor de H_2 maior era a taxa de redução.

- Quando o teor de CO é alto na mistura gasosa uma significativa deposição de carbono foi encontrada nas experiências realizadas nas temperaturas abaixo de $780^\circ C$.
- Com 25% CO na mistura gasosa, as curvas cinéticas mostraram que a deposição de carbono se faz evidente em tempos longos de redução. Estas curvas cinéticas não esclarecem em que extensão as medidas termogravimétricas foram afetadas pela deposição de carbono. Os autores indicam que, embora este fenômeno seja uma característica inerente quando se trabalha com esse tipo de mistura gasosa, pode-se supor que a deposição de carbono não foi significativa nos estágios iniciais da redução, especialmente quando os teores de CO foram baixos.
- Desde que o ferro metálico, obtido da redução, catalisa a deposição de carbono, é razoável assumir que a deposição de carbono chega a ser mais pronunciado quando a fase ferro tem sido formada.

Azevedo e Gudenau⁽⁷⁴⁾ estudaram a influência da pressão na redução de pelotas hematíticas com CO e H_2 na faixa de temperaturas entre $750^\circ C$ e $1000^\circ C$ e pressões variando entre 1,2 e 10 bar. Essas pelotas foram confeccionadas empregando minério de ferro hematítico brasileiro, foram utilizados nos ensaios pelotas com diâmetro compreendido entre 12,5 e 13,5 mm e os experimentos conduzidos num reator munido de balança indutiva que permitiu o registro contínuo da perda de massa. Os parâmetros cinéticos da redução foram calculados com o auxílio de um programa baseado no modelo topoquímico de redução de uma camada. Este modelo, que tem por base admitir um controle cinético de caráter misto para a redução, adequou-se muito bem os resultados experimentais a exceção de alguns casos em que houve sinterização da camada reduzida ou deposição de carbono na forma livre na superfície da pelota. O modelo parte do pressuposto de que a redução ocorre isotérmica e topoquimicamente na interface FeO/Fe e que a redução dos outros óxidos de ferro dá-se muito rapidamente ou por difusão na fase sólida, não influenciando, portanto, significativamente, na cinética global da redução. Constatou-se uma forte influência aceleradora da pressão sobre

as velocidades de redução, seja com H_2 ou CO. Este efeito positivo, entretanto, decresce rapidamente de intensidade com o aumento da pressão, sendo realmente significativo para pressões menores que 6 bar. Verificou-se igualmente baixa ocorrência de deposição de carbono, em função do aumento da pressão, apesar das temperaturas elevadas. A análise da influência da pressão na cinética de redução com CO foi dificultada, em grande parte, pela deposição de carbono ocorrida em virtude do próprio aumento de pressão, outra vez apesar das elevadas temperaturas, sendo que na pressão de 6 bar a deposição de carbono foi tão intensa que a redução estagnou antes de atingir 60%. Nas condições experimentais em que ocorreu deposição de carbono, esta foi determinada por meio de análise química da pelota reduzida, referindo-se o valor também à curva de perda de massa ⁽⁷⁴⁾.

Towhidi e Szekely ⁽⁷⁵⁾ estudaram a influencia da deposição de carbono na cinética de redução de pelotas hematíticas comerciais de baixa sílica (2,68%) com misturas CO, H_2 e N_2 na faixa de temperatura de 500 – 1200°C. Os resultados deste trabalho mostraram o seguinte:

- Não foi encontrada deposição de carbono quando o sistema operou acima de 900°C.
- Com o sistema operando abaixo de 900°C a deposição de carbono ocorre, afetando o andamento normal da completa conversão.
- A máxima velocidade de deposição de carbono ocorre na faixa de temperatura de 500 – 600°C.
- De forma geral, o H_2 (na presença de CO) promove a deposição de carbono, enquanto que o N_2 retarda o processo de deposição.
- Quando a reação ocorre em temperaturas menores que 900°C com misturas gasosas CO + H_2 , o processo de redução ocorre simultaneamente com a deposição de carbono.
- Em baixas temperaturas, entre 500 e 600°C, o processo de deposição de carbono é dominante, entanto que em temperaturas elevadas e particularmente com altos teores de H_2 na mistura gasosa, o processo de redução foi dominante.

- A examinação estrutural da partícula parcialmente reagida tem mostrado que a deposição de carbono foi inicialmente encontrada na forma de carbono elemental mais do que cementita.
- Adicionalmente, a análise de difração de raios X na superfície livre da pelota mostrou que ferro esteve presente na fase do carbono depositado.

O gráfico da **figura 32** mostra o comportamento das pelotas hematíticas quando reagem com uma mistura gasosa contendo 75% H_2 e 25% CO . Nele podemos observar que acima de $900^\circ C$ a reação procede rapidamente e não há evidencia de deposição de carbono. Por outro lado, nas reações abaixo de $900^\circ C$ vê-se que elas atingem um valor maximo de fração de perda de peso num tempo intermediário e em seguida as pelotas aparecem ganhando peso. Esse comportamento pode ser explicado pela ocorrência simultânea da redução e deposição de carbono, e eventualmente, quando a taxa de deposição de carbono excedeu à taxa do processo de redução. Um caso extremo é exibido na curva correspondente à temperatura de $600^\circ C$.⁽⁷⁵⁾

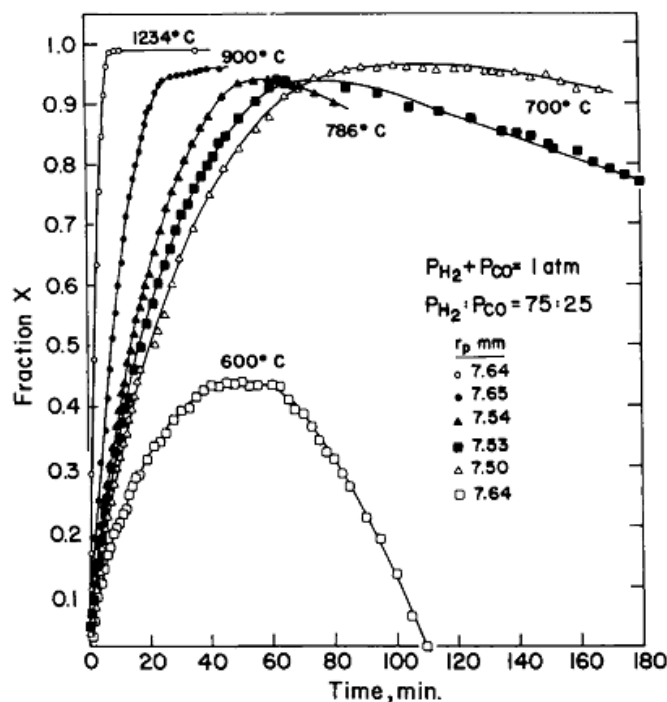


Figura 32 – Fração aparente de perda de peso de pelotas hematíticas comerciais de baixa sílica reduzidas com uma mistura gasosa contendo 75% H_2 e 25% CO em função do tempo.⁽⁷⁵⁾

Os autores mostram vários gráficos do comportamento da redução das pelotas hematíticas com diferentes composições gasosas. Em essência, todos os gráficos mostram um similar comportamento em que a deposição de carbono é evitado em temperaturas acima de 900°C, mas mostram uma significativa deposição de carbono nas temperaturas abaixo de 900°C.

O gráfico da **figura 33** mostra os resultados do processo de redução em varias temperaturas, quando foi utilizada uma composição gasosa composta por 25% H₂ e 75% CO. De todos os resultados mostrados pelo autor, foi nesta composição gasosa onde se obteve maiores velocidades de deposição de carbono. A rápida velocidade inicial de deposição de carbono, que foi observada em menores temperaturas, isto é a 600°C, pode ser explicado pelo fato de que a faixa não estequiométrica da wustita, muito pequena nessas condições, e portanto a fase ferro é facilmente formada. A avaliação das curvas indicam também que, uma vez que a deposição de carbono tem acontecido de forma significativa, esta diminuirá grandemente a velocidade a qual o processo de redução procederá.

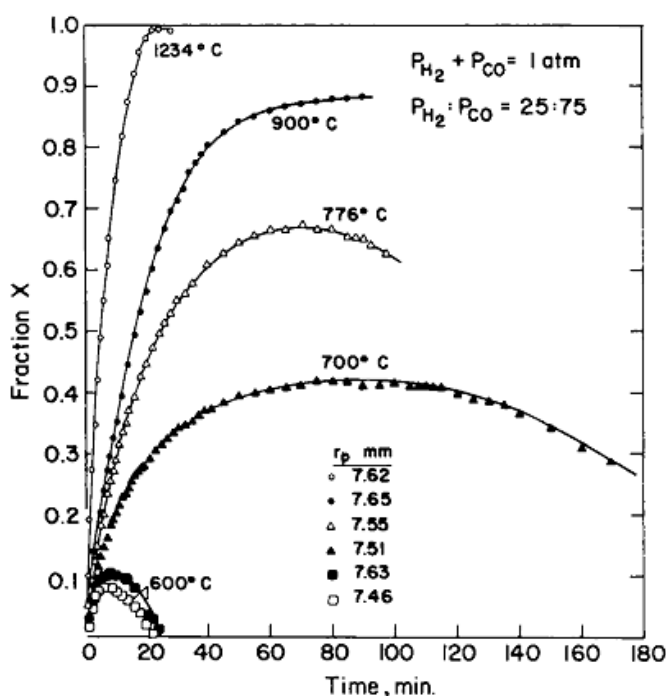


Figura 33 – Fração aparente de perda de peso de pelotas hematíticas comerciais de baixa sílica reduzidas com uma mistura gasosa contendo 25% H₂ e 75% CO em função do tempo. ⁽⁷⁵⁾

Os gráficos da **figura 34** mostram o possível percurso da reação considerando a variação de peso em função do tempo para várias composições e abaixo de 900°C . A curva superior representa a redução com H_2 , que como esperado, se completa rapidamente. A família de curvas na parte inferior da **figura 34** representa o processo de redução com misturas CO e H_2 determinando duas regiões de predominância. Durante o estágio inicial ocorre a redução, resultando em perda de peso acompanhada de deposição de carbono. No segundo estágio, a taxa de redução e deposição de carbono procede com taxas semelhantes.

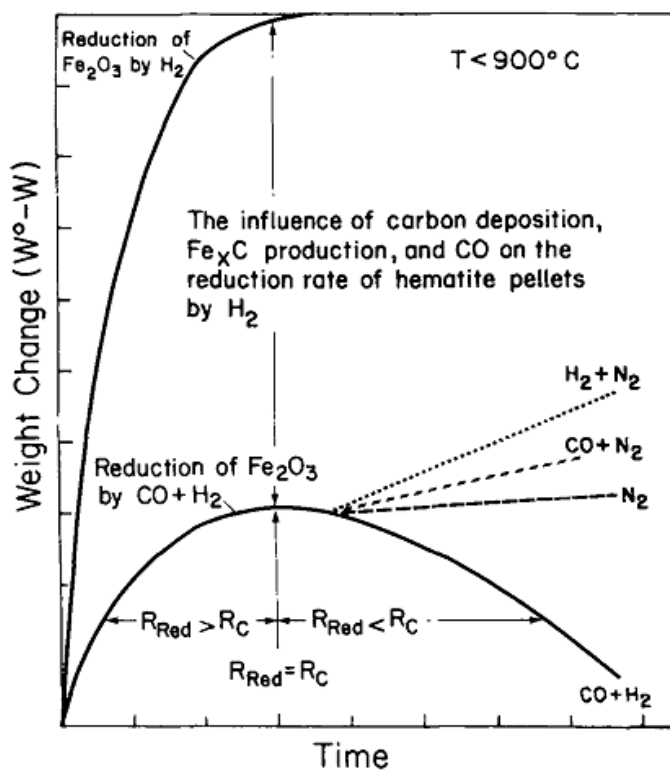


Figura 34 – Gráfico mostrando a variação do peso das pelotas com o tempo para várias condições. (R_{red} : taxa de redução, R_c : taxa de deposição de carbono). ⁽⁷⁵⁾

Proctor et. al. ⁽⁷⁶⁾ estudaram a redução de pelotas de minério de ferro canadense com baixa sílica em misturas $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O-N}_2$ e $\text{CO-CO}_2\text{-H}_2\text{-H}_2\text{O}$ na faixa de temperatura de $1033 - 1133\text{K}$. As pelotas comerciais utilizadas tinham 12 mm de diâmetro com a seguinte composição química (% em peso): $67,8\%$ Fe, $1,97\%$ SiO_2 , $0,36\%$ Al_2O_3 , $0,38\%$ CaO , $0,24\%$ MgO , $0,014\%$ Mn, $0,006\%$ S, $0,004\%$ P. Dados experimentais foram obtidos para diferentes relações $(\text{PCO} + \text{pCO}_2)/(\text{pH}_2 + \text{pH}_2\text{O})$ entre 1 e 4 e também para $(\text{pCO}_2 + \text{pH}_2\text{O})$ entre 0,05 e 0,30 atm. Os

autores indicam que não foi possível medir, via análise de gases de entrada e saída, as contribuições separadas do CO e H₂ no processo de redução, mas eles puderam ser obtidos empiricamente a partir das relações entre a taxa da reação e o potencial redutor. Finalmente, o percurso da redução de pelotas em fornos de cuba comerciais foi simulado a partir das medições experimentais em laboratório e os resultados foram comparados com o modelo computacional do processo. A taxa de redução foi determinada pela perda de peso. Os resultados experimentais mostraram que, os processos de redução pelo CO e pelo H₂ podem ser considerados independentes e acontecendo em paralelo. Inicialmente houve uma rápida remoção de oxigênio até wustita, após isso, a remoção de oxigênio prosseguiu mais lentamente, pois a reação prossegue topoquimicamente dando um produto poroso que junto aos gases de baixo potencial redutor, a sinterização do ferro na camada de produto origina uma wustita com dificuldade para ser reduzida. Dessa forma, a característica da reação foi topoquímica, mas a taxa da reação não foi controlada por uma única etapa, tal como a reação química na interface gás/sólido ou a difusão gasosa através do ferro poroso na camada de produto.

3.3.3.

Cinética da redução de óxidos de ferro com a mistura CO - H₂ contendo traços de enxofre

A síntese de carvão de ferro pela reação de minério de ferro com misturas CO - H₂ contendo traços de enxofre, denominada como aS (atividade de enxofre), foi estudado por Hayashi e Iguachi ⁽⁷⁷⁾, utilizando no estudo quatro tipos de minérios hematíticos, dentro dos quais encontram-se minérios da MBR e Carajás. Os minérios foram peneirados, utilizando-se nos experimentos 0,8g com partículas na faixa de 0,15-0,21 mm de diâmetro, os quais foram colocados num cadinho e então reduzidos e carburizados na faixa de temperatura de 823 – 1223K. A análise de raios X realizado nos produtos da redução mostraram a existência das fases Fe₃C, Fe_{2,5}C, Fe₂C e C, além de outras fases que usualmente estão presentes, tais como, Fe₃O₄, FeO e Fe. A **figura 35** mostra alguns exemplos do padrão de difração de raios X feitos nas amostras reduzidas nas temperaturas de 1073 K e 873 K. O padrão de difração da **figura 35a** mostra que somente Fe₃C existe com traços de carbono livre e ferro metálico. O padrão de difração da **figura 35b**

mostra a presença de $\text{Fe}_{2.5}\text{C}$ e Fe_2C principalmente, aparecendo também Fe_3C com traços de C, Fe e FeO .

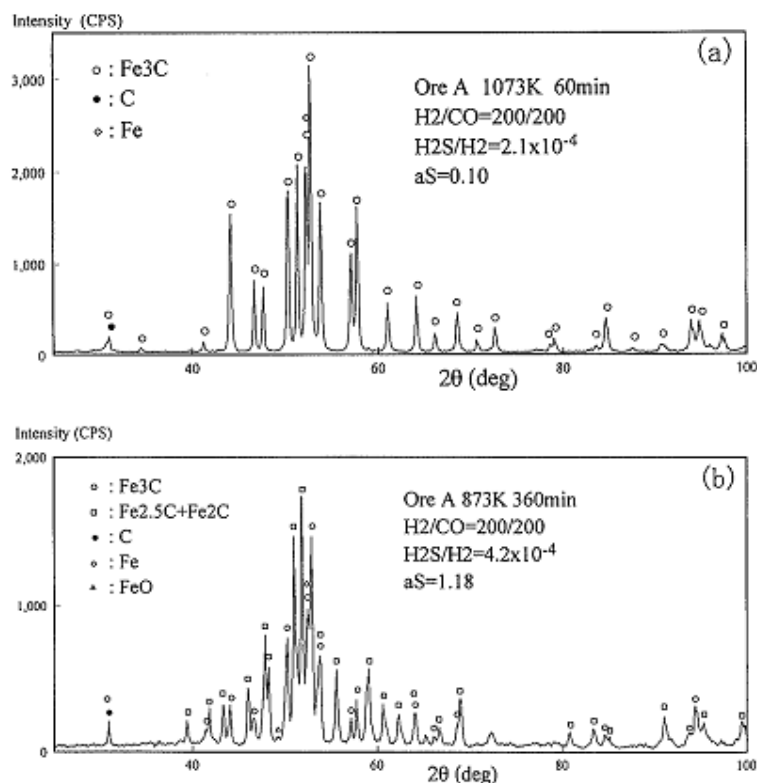


Figura 35 – Padrões de difração de raios X das amostras reduzidas. a) 1073 K, b) 873 K. (77)

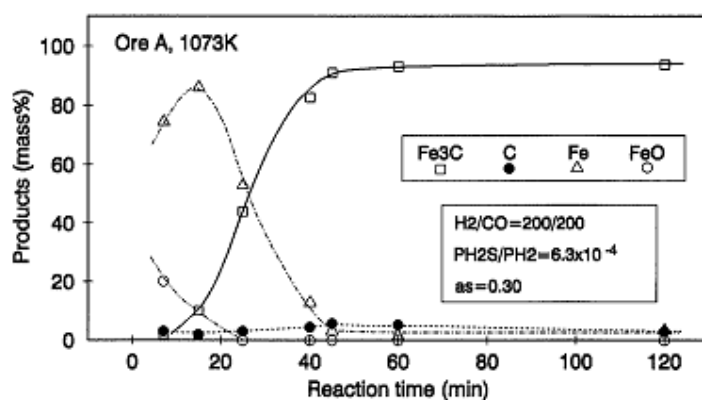


Figura 36 – Variação dos produtos da redução em função do tempo na temperatura de 1073 K (77).

A **figura 36** mostra a variação dos produtos da redução com o tempo para um tipo de minério, tipo A, nas condições de $\text{H}_2/\text{CO} = 200/200$, $\text{P}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{P}_{\text{H}_2} =$

$6,3 \times 10^{-4}$, $a_S = 0.30$ e 1073 K. No gráfico podemos ver que o conteúdo de ferro metálico chega a ser máximo em 10 minutos de redução, daí em diante, o carbeto de ferro Fe_3C incrementou com o decréscimo de ferro metálico. Aos 60 minutos de redução, o produto contém predominantemente Fe_3C .

Os pontos mais relevantes desse trabalho ⁽⁷⁷⁾ são resumidos nos seguintes itens:

- Nos estágios iniciais da reação, a redução procede da hematita para ferro metálico, logo o ferro metálico é carburizado pelo CO formando carbeto de ferro mais do que carbono livre, isso devido à presença de traços de enxofre gasoso.
- Para o caso das experiências sem enxofre, uma grande quantidade de carbono livre foi formado com pouco carbeto de ferro em baixas temperaturas, isso porque a mistura gasosa empregada possui alta capacidade de carburização. Por outro lado, a adição de enxofre na mistura gasosa redutora minimiza a deposição de carbono e estabiliza o carbeto de ferro nas condições experimentais.
- Na prática, a influencia pode ser observada justamente nos pequenos potenciais de enxofre, ou seja, nos conteúdos mínimos de enxofre nos produtos com aproximadamente 0,02% em massa, esse conteúdo de S é semelhante aos de um ferro esponja usual ($S = 0,01 \sim 0,02$ % massa) e sendo justamente menor que os 0,2% em massa das pelotas de minério produzidas pelo processo FASTMET.
- Traços de enxofre gasoso promovem uma morfologia no ferro na forma porosa ou fibrosa. Supõe-se que essas estruturas do ferro têm muitos microporos providenciando dessa forma uma maior taxa de redução global. Assim, a estabilidade do carbeto de ferro sem a deposição de carbono pode ser explicado pela inativação da superfície do ferro recém formado devido à absorção de enxofre.

No estudo sobre a cinética da formação de carbeto a partir de ferro reduzido em misturas $\text{CO-H}_2\text{-H}_2\text{S}$ ⁽⁷⁸⁾, medidas gravimétricas foram realizadas e também foi utilizado o efeito do enxofre para prevenir a decomposição do carbeto de ferro

e a deposição de carbono. Em cada experimento utilizou-se 50 mg de minério hematítico sendo completamente reduzido numa mistura H_2 - H_2S nas temperaturas de 873, 973, 1023 e 1073 K em diferentes tempos, após isso, o produto foi convertido para carбето de ferro numa mistura de CO - H_2 - H_2S - CO_2 - H_2O -Ar e CO - CO_2 -COS- N_2 .

As seguintes conclusões foram obtidas:

- A velocidade de formação de carбето de ferro a partir de ferro reduzido é controlada pela etapa da reação de carburização nas superfícies dos poros nas partículas do ferro reduzido. Nas condições experimentais desse estudo, a reação de carburização procede na superfície do ferro saturado ou sobre-saturado com carbono, i.e., no equilíbrio $Fe \alpha / Fe_3C$.
- Na formação de carбето nas misturas CO - H_2 - H_2S e CO -COS- N_2 , a extensão da reação, incrementou com o tempo da reação na proporção do conteúdo de Fe_3C , obedecendo à lei: $-\ln(1 - f_0) = k t$. Em etapa posterior, a velocidade (df_0 / dt) varia para uma reação de ordem zero, quando Fe_3C começa a se formar.
- A taxa de formação de carбето de ferro diminui com o incremento da atividade do enxofre e da p_{H_2O} na mistura gasosa CO - H_2 - H_2O - H_2S .

A influência do H_2S na redução e carburização de minério de ferro australiano utilizando gás redutor gerado a partir de carvão, com baixo teor de voláteis, foi estudado por Motlagh⁽⁷⁹⁾. Na realização dos testes experimentais 25 g de minério de ferro australiano na forma de lump foram reduzidos isotermicamente durante 30 minutos com uma mistura gasosa gerada a partir de carvão de baixo volátil. O teor de H_2S na fase gasosa variou de zero a 1% para todas as temperaturas ensaiadas, na faixa de 400 – 950°C. Os resultados experimentais mostraram o seguinte:

- Em 400°C não houve presença de carbono na forma de fuligem.
- Em 550°C a formação de fuligem é intensa apresentando níveis críticos de redução dependendo da temperatura.

- À medida que acontece a deposição de fuligem, a temperatura da amostra sobe rapidamente.
- O carbono formado na temperatura de 550°C é muito reativo com o oxigênio residual do minério, resultando numa rápida geração de CO, e conseqüentemente, mais formação de carbono.
- A máxima taxa de deposição de carbono aconteceu em 550°C.
- No processo de produção de DRI baseado em carvão, a deposição de carbono pode ser evitada pelo uso de uma quantidade mínima de H₂S na fase gasosa.
- A máxima quantidade de H₂S é de 0,5% para processos que utilizam gás a partir de carvão de baixo volátil, valor percentual que não influencia na taxa de redução.
- A taxa de deposição de carbono é influenciada pela temperatura, a atividade do carbono e a pressão parcial de H₂S.
- A taxa de deposição de carbono é controlada por aspectos termodinâmicos em temperaturas acima de 550°C e por aspectos cinéticos, abaixo de 550°C.

Grabke et. al. ⁽⁸⁰⁾ pesquisaram sobre a função do enxofre na carburização, na formação de carbetos de ferro e na deposição de carbono quando estudaram a cinética e os mecanismos das reações que acontecem entre o ferro e misturas contendo CH₄-H₂ e CO-H₂-H₂O. As equações de taxa e os mecanismos da carburização na presença das duas misturas gasosas foram indicados no trabalho. Os resultados mostraram que ambas as reações foram retardadas pela absorção de enxofre, tendo suas taxas de reação inversamente proporcionais à atividade de enxofre (a_S).

3.3.4.

Cinética da redução de óxidos de ferro com a mistura H₂ - CH₄

Os autores Zhang e Ostrovski ^(81,94,95,96), em quatro trabalhos complementares, estudaram a redução e a carburização de minério de ferro em misturas gasosas contendo H₂-CH₄-Ar na faixa de temperatura de 600-925°C, utilizando um reator elétrico vertical de laboratório com leito fixo isotérmico e

com temperaturas programadas. A cinética de redução dos óxidos metálicos em função da composição gasosa e temperatura foram determinadas pelas análises de gás de entrada e saída, usando um espectrômetro de massa. O gás contendo metano com alta atividade de carbono (acima da unidade, relativa ao grafite) promoveu fortes condições de redução, nas quais óxidos metálicos foram reduzidos e carburizados a carbeto metálicos. O óxido de ferro foi primeiramente reduzido para ferro metálico pelo H_2 e em seguida o ferro foi carburizado para cementita pelo CH_4 .

O desenvolvimento experimental da redução de minério de ferro pelo H_2 constou na utilização de 0,5 g de amostra que foram reduzidas na faixa de temperatura de 600 – 950°C com uma vazão gasosa variando de 0,5 a 1,3 L/min, sendo que a composição do gás redutor foi 25% H_2 e 75% Ar⁽⁸¹⁾, como visto na **figura 37**.

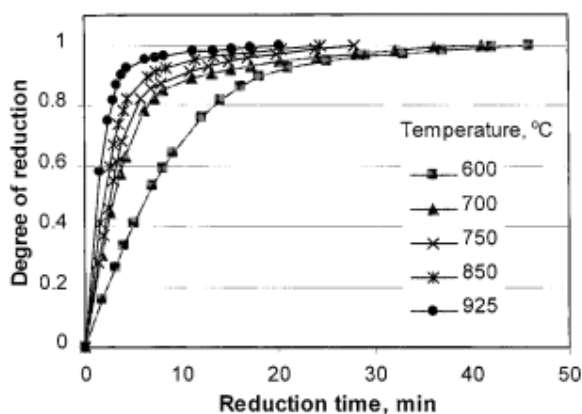
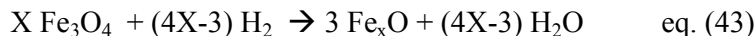


Figura 37 – Efeito da temperatura na redução de minério de ferro pela mistura gasosa contendo 25% H_2 – 75% Ar. Vazão gasosa de 1 L/min.⁽⁹⁴⁾

No trabalho denominado “Resultados experimentais e modelamento cinético da redução e cementação de minério de ferro”⁽⁹⁴⁾, os autores utilizaram amostras com 0,5g de minério de ferro com a seguinte composição química (em peso): 89,56% Fe_2O_3 ; 4,81% SiO_2 ; 2,61% Al_2O_3 ; 0,08% TiO_2 ; 0,087% P; 0,04% Mn; 0,026% S; 62,7% Fe_{Total} . O minério foi peneirado na faixa de 0,35 – 0,5 mm. O efeito da vazão gasosa na taxa de redução foi determinada variando de 500 a 1300 mL/min. Após redução, as amostras foram analisadas por difração de raios X, o conteúdo total de carbono foi obtido utilizando o LECO CS-244, aparelho usado para detectar carbono e enxofre. O modelamento cinético consistiu na utilização

do modelo de grão de dupla interface e serviu para simular a redução de minério de ferro pelo H_2 . As suposições básicas foram as seguintes:

- O minério de ferro é reduzido pelo H_2 em duas reações consecutivas:



- A redução da hematita para a magnetita é muito rápida e se assume que é completada antes das reações (43) e (44). O valor de “x” na wustita é assumida como 1.
- As partículas de minério de ferro são constituídas de um numero de grãos individuais esféricos não porosos de igual tamanho.
- A resistência devida ao transporte de massa externa não é considerada.
- O sistema é isotérmico.
- A fase gasosa é considerada como um sistema binário H_2 - H_2O , na qual a difusividade efetiva do hidrogênio é igual à a do vapor de água.

Os valores da energia de ativação calculadas foram de 78,5 kJ/mol para a redução de Fe_3O_4 a Fe_xO e de 86,1 kJ/mol para a redução de Fe_xO a Fe. Segundo os autores esses valores estão em concordância com o valor de 85,3 kJ/mol, reportado por Nasr et. al. para a redução de hematita para ferro metálico.

Para o desenvolvimento experimental da redução de minério de ferro e cementação do ferro pela mistura $CH_4 - H_2 - Ar$ ^(94,95,96), utilizou-se 2 g de amostra com uma vazão gasosa de 1 L/min na faixa de temperatura de 600 a 925°C.

Os resultados da fração de cementita obtidos em função da temperatura e o tempo de reação são apresentados na **figura 38**. Neste gráfico observa-se que a taxa de formação de cementita a 600°C foi muito lenta. Também observamos que incrementos de temperatura aumentam a velocidade de formação de cementita, embora a cementita seja instável e se decomponha para ferro e carbono com incrementos adicionais no tempo de reação. Determinou-se que na faixa de temperatura de 600 a 925°C, a cementita foi mais estável a 750°C e que nesta

mesma temperatura o minério de ferro foi completamente convertido para cementita em aproximadamente 15 minutos.

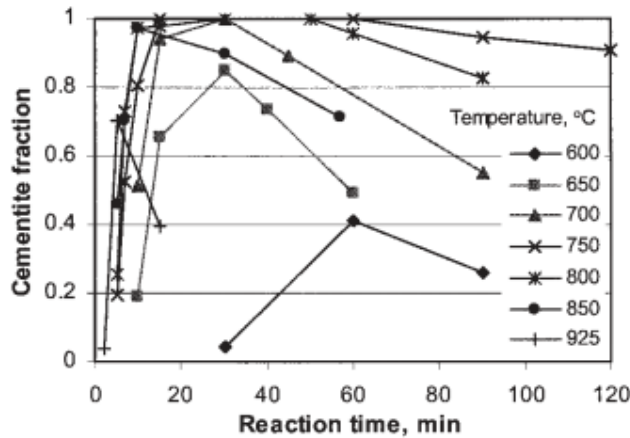


Figura 38 – Fração de cementita obtida em função da temperatura e do tempo de reação numa mistura gasosa contendo 35% CH₄ – 55% H₂ – 10% Ar. ^(94,95,96)

Foi feito pelos autores, com o intuito de realizar a modelagem cinética da carburização, um exame morfológico prévio da amostra reduzida, que mostrou que o ferro metálico formado no processo de redução era muito poroso. Por tanto, no processo de cementação, o gás contendo metano pode facilmente penetrar e consequentemente a cementação pode ser assumida como um processo que acontece no volume da amostra de ferro poroso. Tudo isso serviu de base para a utilização do modelo de reação global para simular a cementação do ferro. A reação de cementação de ferro e a taxa de reação foram consideradas como se segue:



$$dX_{\text{Fe}_3\text{C}} / dt = K_v X_{\text{Fe}} (C_{\text{CH}_4}^m / C_{\text{H}_2}^n) \quad \text{eq. (46)}$$

onde:

m, n : ordem de reação de cementação em relação ao metano e hidrogênio, respectivamente.

$K_v = K_{v0} \exp(-E/RT)$: constante de taxa da reação volumétrica

C : concentração do metano e do hidrogênio.

X_{Fe} : fração de ferro metálico, definida como uma fração de ferro que está disponível para cementação, ou seja, a diferença entre a fração de ferro formado no processo de redução e a fração de cementita ($X_{\text{Fe}} = X'_{\text{Fe}} - X_{\text{Fe}_3\text{C}}$).

Os parâmetros cinéticos encontrados pelo ajuste dos dados experimentais foram: $K_{v0} = 106,62$; $E = 51,84 \text{ kJ/mol}$; $m = 0,5$; $n = -2,1 \times 10^{-7}$. O valor muito pequeno de “n” indica que o hidrogênio não teve efeito na cementação do ferro, portanto, o hidrogênio somente afeta a formação de cementita pelo seu efeito na reação de redução do minério de ferro. Já o metano, tem um efeito insignificante na redução. Baseados nisso, a modelagem do processo de redução de minério de ferro e cementação pode ser dividido em dois estágios ⁽⁹⁴⁾:

- i) a redução de minério de ferro pelo hidrogênio, o qual foi descrito pelo modelo de grão de dupla interface.
- ii) a cementação do ferro, o qual é simulado pelo modelo de reação global.

A caracterização das fases formadas no processo de fabricação do carbetto de ferro foi realizada por Park et. al. ⁽⁸²⁾, para isso, os autores obtiveram carbetto de ferro a partir da redução de minério de ferro e cementação do ferro utilizando uma mistura gasosa contendo H_2 - CH_4 -Ar com e sem enxofre, nas temperaturas de 750, 835 e 925°C. A composição gasosa utilizada foi 35% CH_4 , 55% H_2 e 10% Ar. As seguintes fases foram identificadas nas amostras nos diferentes estágios da redução/carburização: óxidos de ferro, ferro metálico, cementita e carbono livre. As fases formadas no processo de redução/cementação foram examinadas por difração de raios X (XRD), análise Mossbauer e por análise espectroscópica Raman. A superfície da amostra foi também analisada por espectroscopia de foto-eletron de raios X (XPS). Os resultados observados pela análise XRD e pela análise Mossbauer mostraram que o óxido de ferro foi primeiramente reduzido para ferro metálico, e em seguida, o ferro metálico foi carburizado para cementita. A adição de uma pequena quantidade de H_2S na mistura gasosa retardou a formação de cementita, mas promoveu a formação de uma cementita mais estável.

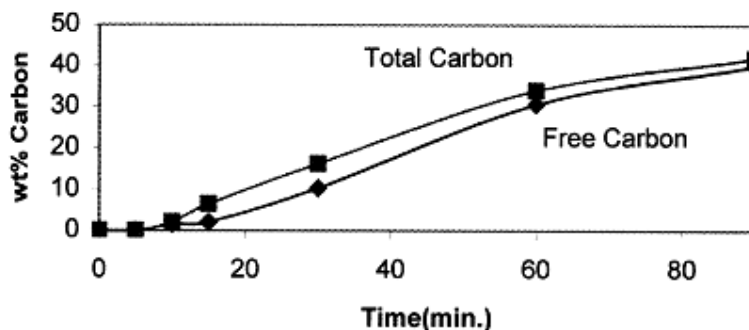


Figura 39 – Conteúdo de carbono total e carbono livre em amostra reduzida a 835°C em função do tempo de redução. ⁽⁸²⁾

O carbono sólido livre foi formado como resultado do craqueamento do metano e a decomposição da cementita. O teor de carbono livre foi obtido pela diferença entre o teor de carbono total da amostra medida no detector de carbono-enxofre LECO CS-244 e o teor de carbono na cementita. O conteúdo de carbono livre na amostra reduzida a 835°C em função do tempo é mostrado na **figura 39**, nesse gráfico podemos ver que o carbono livre aumenta com o tempo.

3.3.5.

Mecanismos de reações de carburização e deposição de carbono

Os mecanismos do processo de carburização é apresentado no trabalho de Conejo et.al. ⁽⁵⁵⁾, onde os autores indicam que a transferência de carbono da fase gasosa para o interior do sólido está associado com três principais etapas:

- a) Transporte do gás contendo a mistura gasosa carburizante para a interface da reação.
- b) Reação na superfície, e
- c) Subseqüente difusa no sólido.

A deposição de carbono com os catalisadores ferro e níquel tem sido examinados na presença e ausência de hidrogênio. A co-adsorção de monóxido de carbono e hidrogênio também tem sido estudada sobre metais de transição selecionados. Foi consenso geral que a adsorção dos dois gases na superfície do metal de transição resultou na formação de uma complexa espécie superficial não identificada na camada co-adsorvida. ⁽⁵⁵⁾

3.3.5.1.

Cinética de reações de carburização e deposição de carbono em presença de ferro metálico

Turkdogan e Vinters ⁽⁸³⁾ indicam que nos processos industriais de redução de óxidos de ferro, a decomposição catalítica de monóxido de carbono na presença de ferro produz grafite e cementita (Fe_3C). Os autores indicam também que em 1903, Schenck e colaboradores, determinaram que a fuligem formada do monóxido de carbono foi catalisada pela presença de ferro metálico e, em menor quantidade, pela presença de óxidos. Desde então, pesquisas vem sendo feitas e publicadas na literatura técnica com o nome de catalisadores e catálise envolvendo reações de decomposição de monóxido de carbono. Byrom et. al. descobriu que o ferro exposto no gás de topo do alto forno na faixa de temperatura de 550-650°C é convertido a cementita e a pirrotita (FeS) sem a formação de carbono livre. A ausência de carbono livre nas experiências de Byrom et. al. foi atribuída à presença de espécies de gás enxofre no gás do alto forno. Realmente, algumas pesquisas posteriores na grafitização de aços revelaram que a decomposição da cementita é retardada pela presença de pequenas quantidades de enxofre e nitrogênio no aço ou no ferro fundido. Por outro lado, Carpenter e Smith encontraram que carbono livre e cementita são formados quando o monóxido de carbono reage com ferro eletrolítico, e notaram que a decomposição de monóxido de carbono na presença de ferro é acelerada pelo hidrogênio e retardada pelo dióxido de carbono. Em outras pesquisas conduzidas pelo Osdoit, o autor encontrou que a formação de cementita em 550°C foi favorecida em misturas gasosas CO-H_2 com relação CO/H_2 de 0,05 a 0,2 e que em maiores relações CO/H_2 , carbono livre foi formado enquanto que o ferro foi convertido lentamente para cementita. Nos trabalhos de outros pesquisadores citados pelos autores ⁽⁸³⁾, o consenso é que o ferro, o cobalto e o níquel, são os catalisadores mais efetivos para a decomposição de monóxido de carbono. Walker et. al. pesquisaram a taxa de decomposição de CO e as propriedades do carbono depositado no ferro catalítico em misturas CO-H_2 na faixa de temperatura de 450 a 700°C, encontrando resultados semelhantes aos relatados anteriormente pelos pesquisadores citados anteriormente.

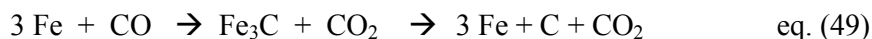
No que se refere aos mecanismos de deposição de carbono, a maioria dos autores concordam que o ferro catalisa a decomposição de monóxido de carbono. A adsorção química de H_2 e CO na superfície de ferro atinge o equilíbrio rapidamente e o carbono formado pelas reações controladoras da taxa de decomposição de monóxido de carbono são:



Esse carbono migra pela superfície para o centro de nucleação aonde cementita e carbono livre são depositados.⁽⁸³⁾

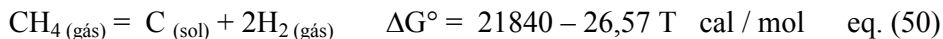
Os autores Akamatu e Satô⁽⁸⁴⁾ indicam que monóxido de carbono é decomposto cataliticamente pelo ferro, ou por outros metais de transição, formando carbono livre. Outros estudos sobre esse fenômeno apontam que o carbono livre formado pela decomposição de CO sobre superfícies de ferro tem propriedades gráficas. Comumente, quando carbono é formado a partir de compostos carbonosos via decomposição térmica obtemos carbono do tipo amorfo, como fuligem ou *carbono black*, enquanto que o carbono formado pela decomposição catalítica do monóxido de carbono em baixas temperaturas, em torno de $500^\circ C$, o carbono é grafetizado.

Os resultados experimentais apresentados pelos autores⁽⁸⁴⁾ indicam que o carbono produzido pela reação de decomposição catalítica do monóxido de carbono não é carbono amorfo, como a fuligem, mas possivelmente grafite, ao menos no primeiro estagio da decomposição. A difração de raios X indicou que no primeiro estagio desta reação, a cementita foi formada na superfície de ferro, e que a decomposição catalítica de CO nunca acontecerá se o ferro é oxidado antes da formação da cementita. A partir desses resultados experimentais, foi concluído que carbono é produzido pela decomposição da cementita formada, em outras palavras, a cementita é um dos compostos intermediários e ela é formada antes do que o carbono livre seja separado. Essa conclusão sugere que a reação acontece da seguinte forma:



Os autores também indicam que o carbono separado da cementita tem estrutura de grafite e que, outros investigadores têm assumido que o Fe_2C é o outro composto intermediário, mas que nesta pesquisa ⁽⁸⁴⁾ esse fato não foi confirmado, pois as experiências foram realizadas a 500°C .

A cinética de carburização e descarburização do ferro em misturas contendo $\text{CH}_4 - \text{H}_2$ na faixa de temperaturas de $1000 - 1100^\circ\text{C}$ foi estudado por Matamala e Cañete ⁽⁹³⁾. Nesse estudo, a constante da taxa da reação de decomposição do metano sobre superfícies de ferro foi determinada no intervalo de temperaturas indicadas utilizando métodos gravimétricos. Esse trabalho concluiu que a reação de decomposição do metano na superfície do ferro pode ser escrito como:



e essa reação é controlado por uma etapa lenta descrita por:



a velocidade global da reação, V , é dada por:

$$V = k [p\text{CH}_4 / p\text{H}_2^{1/2}] - k' p\text{H}_2^{3/2} \times a_C \quad \text{eq. (52)}$$

Sendo, a velocidade da reação, V , em moles de carbono / cm^2 ; a_C é a atividade do carbono no ferro; k e k' são as constantes de velocidade da carburização e descarburização, respectivamente e $p\text{CH}_4$ e $p\text{H}_2$, são as pressões parciais do metano e do hidrogênio sobre a superfície do metal. Os resultados encontrados para k foram de $2,72 \times 10^{-6}$ a $16,74 \times 10^{-6} \text{ mol C/cm}^2/\text{s/atm}^{1/2}$ e para k' foram de $2,61 \times 10^{-8}$ a $8,62 \times 10^{-8} \text{ mol C/cm}^2/\text{s/atm}^{3/2}$ na faixa de temperatura entre 1000 e 1100°C . ⁽⁹³⁾

3.3.6.

Mecanismos da redução de óxidos de ferro e da carburização de ferro esponja

Pesquisas previas tem focado o conteúdo final de carbono no ferro esponja mas raramente tem examinado os mecanismos da carburização e a distribuição de carbono no produto sólido, embora o conteúdo final de carbono seja controlado pela carburização do sólido durante o processo de redução direta. ⁽⁵⁸⁾

Na literatura encontram-se vários trabalhos que tratam sobre os aspectos da redução direta de óxidos de ferro utilizando redutores gasosos e sólidos, muitos deles abordando, principalmente, a cinética da redução. Como foi dito em itens anteriores, existem processos de redução direta baseados em dois tipos de redutores: aqueles processos baseados no uso de carvão e outros baseados no uso de gás. Dessa forma, a pesquisa bibliográfica do presente trabalho tenta mostrar a cinética desses dois processos de maneira separada.

3.3.6.1.

Cinética da redução de óxidos de ferro e da carburização do ferro esponja nos processos de redução direta baseados em carvão

Em relação aos processos de redução direta baseados em carvão, de acordo aos trabalhos técnicos ⁽⁸⁵⁾, as reações de redução procedem em dois estágios:

- a) Redução de um óxido para um outro óxido com grau de oxidação menor ou para um metal, e;
- b) Regeneração do monóxido de carbono de acordo à reação de Boudouard.

Especificamente, a hematita é reduzida para magnetita, esta para wustita e finalmente para ferro, e por outro lado, o CO₂ produzido por essas reações reage com carbono solido produzindo mais CO. Essa reação de regeneração de CO foi indicada como a etapa controladora da taxa da reação global. O processo de redução pode ser representado pelas seguintes reações:



Carvões mais reativos fazem com que a reação de Boudouard ocorra mais rápido possível, facilitando uma alta taxa de reação com menores temperaturas de operação. Na produção de ferro esponja nos processos baseados em carvão, adicionalmente aos aspectos termodinâmicos e cinéticos, outros fatores são considerados importantes, tais como a temperatura, a taxa de consumo de carvão e o tempo de residência. Para avaliar a influencia destes fatores, os autores ⁽⁸⁵⁾ fizeram experiências de redução em um forno tubular rotativo em escala semi-

piloto, utilizando pelotas de óxidos de ferro produzidas pela Planta de Pelotização Divrigi. As pelotas tinham uma resistência a compressão de 250kg/pelota, uma porosidade de 25% e o tamanho na faixa de 10-12 mm, ou seja, semelhantes ao tamanho das pelotas industriais. O carvão mineral utilizado continha 1,5%S na faixa de 2,8-10mm. Os experimentos foram conduzidos nas temperaturas de 910, 950, 1000 e 1050°C, a quantidade de agente redutor foi calculado para 1kg de pelotas de acordo à reação de redução direta de óxidos de ferro com carbono solido, ou seja: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 2\text{Fe} + 3\text{CO}$. A relação de consumo de carvão foi 0,32, 0,40 e 0,48, sendo estas as necessárias para reduzir completamente os óxidos de ferro contidos no sistema, tais relações correspondem a 1,0, 1,25 e 1,5 vezes da quantidade estequiométrica do carbono, respectivamente. As pelotas reduzidas foram analisadas quimicamente para determinar o conteúdo de ferro metálico e ferro total. Foi realizada uma análise de carbono para cada pelota reduzida, encontrando-se teores de 0,05-0,1%C, dependendo das condições experimentais (85).

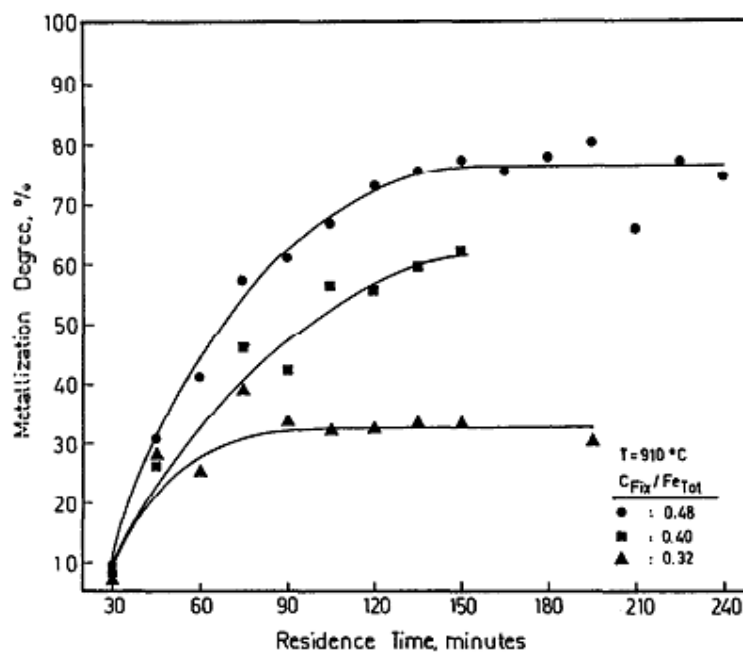
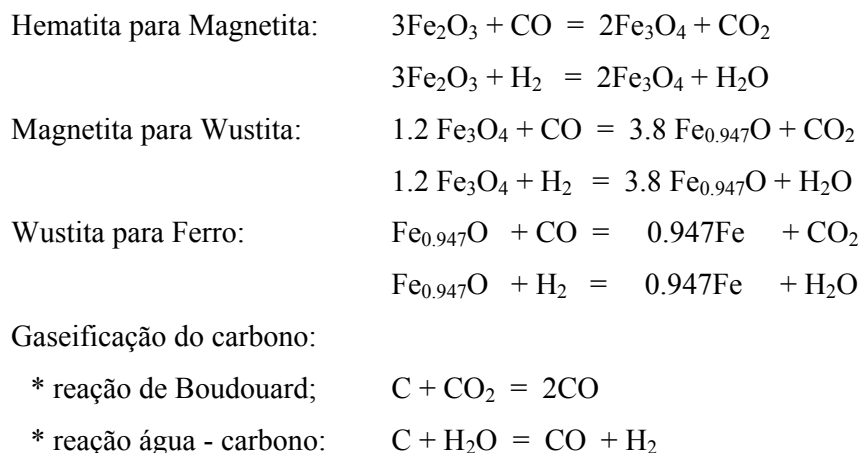


Figura 40 – Variação do grau de metalização com o incremento do consumo na relação de carbono, em temperatura constante de 900°C (85).

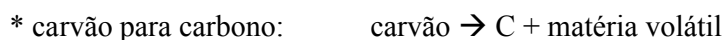
A **figura 40** apresenta o grau de metalização em função do tempo na temperatura de 900°C. Nela observa-se que com relação estequiométrica de consumo de carvão igual 0,32 o grau de metalização aumentou até 60 minutos,

mantendo-se constante posteriormente. Ainda, o grau de metalização incrementa com o aumento nas relações de consumo de carvão de 0,32 para 0,48, o que indica que carbono em excesso ao estequiométrico foi requerido para atingir altos graus de metalização. A partir disso pode-se indicar que o carbono que existe no sistema não é utilizado eficientemente no processo de redução mesmo, senão que também, parte desse carbono é utilizado para alguns processos tais como aquecimento de materiais, remoção de umidade contida nas pelotas, etc. Uma análise do teor de carbono foi feito em cada pelota reduzida, encontrando teores na ordem de 0,05 a 0,1%.

Donskol e McElwain ⁽⁸⁶⁾, em seu trabalho sobre estimativas de parâmetros para o processo de redução direta em compostos de minério de ferro pelo carvão, focaram o modelamento matemático da taxa de redução, a gaseificação do carvão e a desvolatilização do carvão nos referidos compostos. As principais reações para o processo de redução direta baseado em carvão podem ser resumidas como segue ⁽⁸⁶⁾:



Desvolatilização do carvão:



No trabalho de Motlagh ⁽⁸⁷⁾ sobre o efeito da vazão gasosa na carburização e redução de minério de ferro, foram realizados experimentos de redução em condições isotérmicas num forno tubular horizontal utilizando amostras de bitolado australiano na faixa de 10-15 mm, em 900°C durante 5 horas, utilizando

uma mistura gasosa na relação $\text{CO}/\text{CO}_2=70$ e $p\text{H}_2=0,1$ atm, em diferentes vazões gasosas. Os resultados experimentais encontrados mostraram que a deposição de carbono não ocorre na ausência de ferro ou de um catalisador, independente da vazão gasosa ou taxa de aquecimento da mistura. Entretanto, na presença de ferro metálico, a taxa de redução e deposição de carbono são diretamente relacionadas à vazão gasosa. Os resultados são comparados com as várias relações CO/CO_2 e com 25% H_2 da mistura gasosa empregadas em processos de redução direta baseados em carvão. Por exemplo, os resultados indicaram que misturas gasosas baseadas em carvão com uma relação $\text{CO}/\text{CO}_2 = 70$ podem ser utilizada para reduzir lump (bitolado) na faixa de temperatura de $800 - 900^\circ\text{C}$ sem ter deposição de carbono, independente da $p\text{H}_2$ e sem diminuir a taxa de redução. Por outro lado, elevando-se a $p\text{H}_2$ a níveis acima de 10% a velocidade de redução aumenta em altas temperaturas, porém este aumento é acompanhado de incremento na velocidade de deposição de carbono.

As conclusões do referido trabalho ⁽⁸⁷⁾ foram:

- Os processos de redução direta baseados em carvão podem ser controlados completamente evitando a formação de carbono e sem um significativo decréscimo da taxa de redução, para isso a vazão gasosa deve ser continuamente ajustada na temperatura aproximada de 550°C .
- Quando o potencial para a deposição de carbono é muito alta, ajustes da vazão gasosa até o nível mínimo requerido para atingir o referido regime independente da vazão gasosa, permitirá que a redução proceda sem a deposição de carbono em temperaturas acima de 800°C , independente da $p\text{H}_2$.
- Para eliminar a possibilidade da deposição de carbono na faixa de temperatura de 550 a 800°C , a vazão gasosa deve ser diminuída.
- Na ausência de ferro metálico a deposição de carbono não ocorre, independentemente da vazão gasosa ou da “força motriz” para a deposição de carbono.

- A redução e a carburização são influenciadas pela vazão gasosa de forma mais significativa em maiores temperaturas do que em menores temperaturas.

3.3.6.2.

Cinética da redução de óxidos de ferro e da carburização do ferro esponja nos processos de redução direta baseados em gás : Midrex e HyL

O modelamento matemático da redução de pelotas de óxidos de ferro é muito importante no entendimento da cinética do processo de redução já que ajudara a definir os parâmetros operacionais para um melhor controle dos reatores Midrex e HyL ⁽⁸⁹⁾. Um estudo sobre a cinética de redução de pelotas de hematita com H₂ puro, CO puro e com a mistura gasosa Midrex, na temperatura de 850°C foi realizado por Bonalde et. al. ⁽⁸⁹⁾, utilizando para a análise cinética o modelo de grão, comparando os resultados experimentais com as predições do modelo. Esse modelo considera o tamanho da partícula e a porosidade da pelota como um parâmetro estrutural principal, os quais afetam diretamente na cinética do processo de redução das pelotas de hematita. Os dois tipos de pelotas utilizadas, tipo A e tipo B, foram pelotas comerciais produzidas pela Siderurgica Sidor, com diâmetros de 1,07 cm e 1,24 cm, respectivamente. A composição do gás Midrex foi: H₂: 55,7%, CO: 34,0% , CO₂: 6,3% e CH₄: 4,0%; utilizando-se uma vazão de 2L/min para que a transferência de massa externa não seja a etapa limitante. Os resultados deste trabalho indicaram os seguintes mecanismos de controle ⁽⁸⁹⁾:

- Quando é utilizado H₂ como redutor, é o controle misto que predomina no processo de redução das pelotas de oxido de ferro, onde a reação química e a difusão gasosa interna competem durante os primeiros 5 minutos do processo (60% da redução), entanto que a difusão gasosa interna chega a ser a etapa controladora nos estágios posteriores.
- Quando é utilizado CO como redutor, predomina um controle misto durante os primeiros 20 minutos do processo (50% da redução), entanto que a difusão gasosa interna predomina posteriormente.
- Quando é utilizada a mistura gasosa Midrex como agente redutor, um controle misto predomina em todo o processo de redução.

As curvas de redução a 850°C obtidas para as pelotas de hematita usando H₂, CO e gás Midrex são apresentadas na **figura 41**, nela se comprova os relatos de outras investigações referente à obtenção de maiores velocidades de redução com o emprego de H₂ e as menores taxas de redução quando se utiliza CO, entanto que o emprego de gás Midrex oferece uma velocidade intermediaria. No referido gráfico podemos ver que com H₂ a redução se completa em 15 minutos, entanto que com CO, 30 minutos adicionais são necessários para atingir uma completa redução.

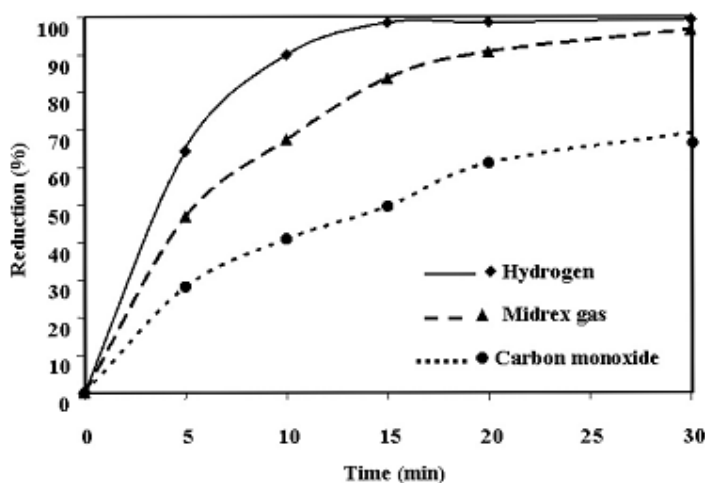


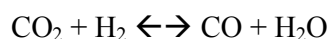
Figura 41 – Redução de pelotas de hematita com H₂, CO e gás Midrex a 850°C com uma vazão gasosa total de 2L/min⁽⁸⁹⁾.

Yasuo Omori et. al.⁽¹⁰²⁾ realizaram um estudo teórico e experimental da redução de pelotas de óxidos de ferro em fornos de cuba, onde os dados experimentais foram simulados utilizando um modelo matemático uni-dimensional que envolve equações de transferência de calor e massa. Os referidos autores indicam que um fluxo gasoso não uniforme deveria ser considerado na análise dos dados experimentais para o forno de cuba industrial, conseqüentemente, utilizaram uma análise bi-dimensional para o processo de redução direta em fornos de cuba e dessa forma obtiveram um maior desempenho do forno de cuba industrial.

B. Alamsari et. al.⁽¹⁰³⁾ realizaram uma simulação numérica para investigar a formação de carbono total no ferro esponja utilizando um reator com zonas de

redução, isobárica (zona de transição) e de resfriamento, como visto na **figura 42**. Nesse estudo, equações de transferência de calor e massa foram formuladas para avaliar a influência da temperatura, da concentração gasosa e comportamento da fase sólida. Os perfis de temperatura para a zona isobárica do forno foram simuladas na faixa de 873 – 1163 K, enquanto que para a zona de resfriamento foi de 733 – 1139 K. O modelo matemático pode ser utilizado para estimar a formação de carbono total (do carbetto de ferro e carbono livre) nas zonas de transição e resfriamento do forno, desde que o grau de metalização represente um ferro esponja de qualidade, e pôde também ser utilizado para conhecer os perfis de temperatura e concentração do gás ao longo da zona de resfriamento. O modelo inclui equações cinéticas de formação de Fe_3C , craqueamento de metano, decomposição de Fe_3C e a reação de deslocamento do vapor - *water gás shift reaction*.

Na zona de redução ocorrem reações entre o gás redutor e as pelotas de minério de ferro. Na zona isobárica reações ocorrem entre o gás de resfriamento e o ferro esponja formando carbetto de ferro através da reação $\text{CH}_4 + 3\text{Fe} = \text{Fe}_3\text{C} + 2\text{H}_2$. O autor indica que o carbono livre também será formado como resultado da decomposição de carbetto de ferro pela reação $\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow 3\text{Fe} + \text{C}$ e o craqueamento de metano pela reação $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$. A reação de deslocamento d'água (*water shift reaction*) também ocorre considerando a composição do gás de resfriamento através da reação:



O processo de resfriamento do ferro esponja na zona de resfriamento também produzirá carbetto de ferro (Fe_3C) e carbono livre no produto. Existe também a possibilidade de ocorrência da reação de deslocamento d'água.

O referido modelo matemático para a zona isobárica e de resfriamento do reator foi formulado considerando a fase gasosa e sólida e consiste na utilização de equações de transferência de calor e massa. As equações cinéticas se baseiam nas reações que ocorrem em cada zona com as seguintes considerações:

- i) Estado estacionário para as condições operacionais.

- ii) As perdas de calor através das paredes do reator foram consideradas somente para a zona de resfriamento.
- iii) As reações de decomposição do etano e do propano não são consideradas, pois elas estão presentes com fração muito pequena.

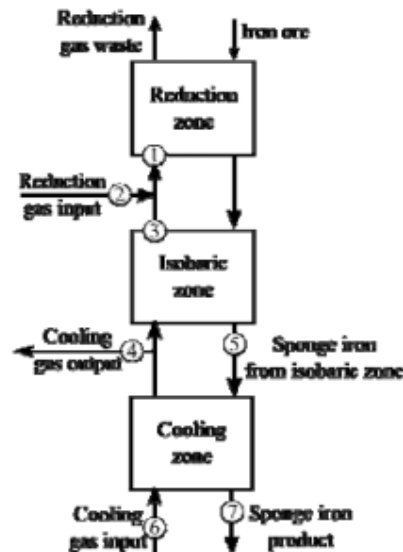


Figura 42 – Desenho esquemático do reator de redução de minério de ferro mostrando as zonas de redução, de transição e de resfriamento. ⁽¹⁰³⁾

Os resultados da simulação tem se mostrado de acordo com os dados industriais e são resumidos a continuação ⁽¹⁰³⁾:

- ✓ A formação de carbono total na zona isobárica é somente 30% do carbono total contido no ferro esponja.
- ✓ A formação de cementita, Fe_3C , na zona isobárica diminui o grau de metalização em 0,58%, entanto que, a diminuição do grau de metalização na zona de resfriamento foi de 1,139%.
- ✓ Embora a temperatura da zona isobárica seja maior que a zona de resfriamento, a formação de carbono total na zona de resfriamento é muito mais rápido do que na zona isobárica ou de transição.
- ✓ Ainda que 10% do gás de resfriamento escapa para a zona isobárica, o resfriamento do ferro esponja inicia-se na zona isobárica.
- ✓ A diminuição da temperatura do ferro esponja na zona isobárica e na zona de resfriamento é aproximadamente de 300 e 600 K, respectivamente.

O processo no forno de cuba tipo Midrex foi simulado por Parisi et. al. ⁽¹⁰⁴⁾, como visto na **figura 43**. Neste estudo, os autores realizaram balanços de massa e energia ao longo do reator escrevendo equações diferenciais ordinárias com duas condições de contorno. A cinética de redução de minério de ferro foi modelada considerando o modelo de núcleo não reagido. Com a solução do sistema de equações diferenciais ordinárias conheceu-se os perfis de concentração e temperatura das espécies dentro do reator. O modelo matemático reproduz satisfatoriamente os dados de duas plantas industriais do tipo Midrex: a Siderca na Argentina e a Gilmore Steel Corporation nos Estados Unidos. Também, o modelo foi utilizado para explorar a performance do reator sob diferentes condições operacionais.

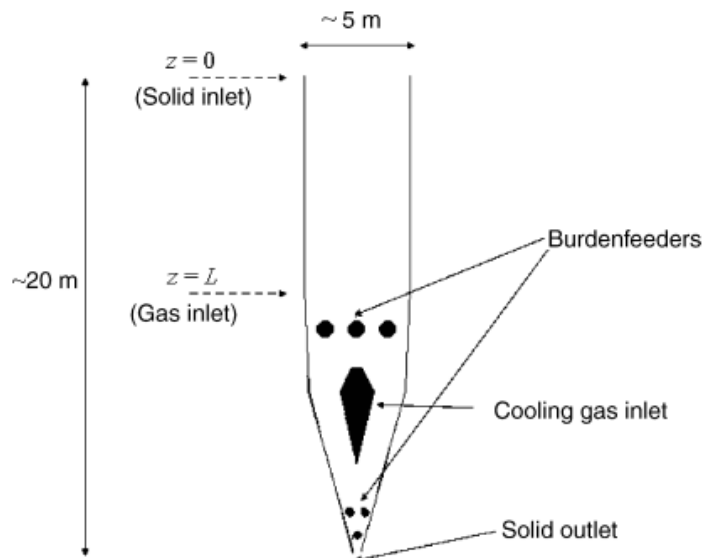


Figura 43 – Geometria do forno de cuba. ⁽¹⁰⁴⁾

As seguintes considerações e aproximações foram realizadas na elaboração do modelo matemático que descreve o processo no forno de cuba tipo Midrex:

- a) O consumo das pelotas de minério de ferro esta governado pelo modelo do núcleo não reagido. Segundo o autor, esta aproximação foi realizada também por outros pesquisadores.

- b) A resistência da transferência de massa e calor através do filme alrededor da partícula sólida é muito pequena em comparação à resistência difusional dentro do sólido poroso ($k_g \gg D/2/r_o$).
- c) Somente condições operacionais em estado estacionário foram consideradas.
- d) O regime pistonado é assumido para a fase gasosa e sólida.
- e) Somente reações globais de redução direta foram tomadas em consideração.

$$\frac{1}{3} \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 = \frac{2}{3} \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$$

$$\frac{1}{3} \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = \frac{2}{3} \text{Fe} + \text{CO}_2$$
- f) A área de interesse é a zona de redução do reator.
- g) As reações de carburização não serão consideradas, pois elas ocorrem nas zonas inferiores do reator.

As principais conclusões desse trabalho ⁽¹⁰⁴⁾ foram:

- ✓ O modelo proposto consegue relacionar a metalização e a produção de ferro, ademais prevê como a produção é afetada pela proporção de CO utilizado no gás redutor.
- ✓ Em relação à metalização, é observado que o incremento até 100%, ganho de 6% na metalização, ocasionaria um decréscimo na produção até 70%, perda de 30% na produção, o que obviamente, não é recomendável. Por tal motivo, se a usina industrial trabalha de tal forma que o nível de metalização esteja em torno de 94%, este deve ser considerado ótimo.
- ✓ Considerando o CO, as simulações previram que com o aumento de CO maior será a produção de ferro (mantendo a vazão gasosa total e a metalização em níveis fixos). Além disso para fazer uma otimização com o CO deveria ser considerada uma simulação para ambos reatores: o forno de cuba e o reformador.

3.3.7.

Principais fatores que influenciam a carburização e a deposição de carbono no ferro esponja

A continuação é detalhada alguns principais fatores que influenciam o processo de carburização e deposição de carbono no DRI.

3.3.7.1.

Influência da temperatura e do tempo na carburização na deposição de carbono

A influência da temperatura no estudo realizado sobre a deposição de carbono em misturas H_2 -CO analisando o efeito catalítico do ferro na decomposição do monóxido de carbono foi estudada por Turkdogan e Vinters ⁽⁸³⁾. As conclusões dos autores foram as seguintes e estão também sendo mostradas na **figura 44**:

- ✓ A temperatura de redução da hematita, prévia à deposição de carbono, tem efeitos marcantes na taxa de decomposição do monóxido de carbono.
- ✓ Para determinadas temperaturas de deposição de carbono, a taxa de deposição diminui com o incremento na temperatura de redução dos óxidos de ferro. A diminuição dos poros na área superficial do ferro com o incremento da temperatura de redução pode ser a responsável por esse efeito observado.

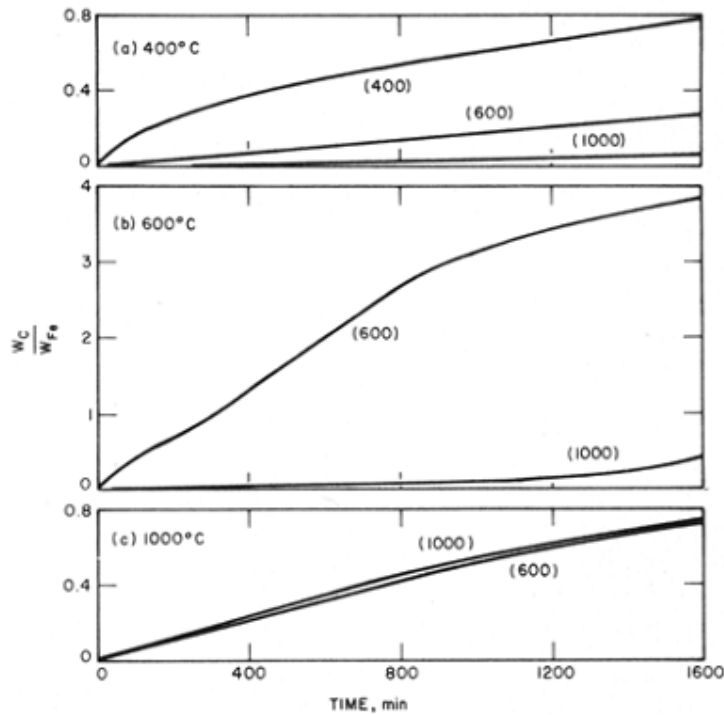


Figura 44 – Efeito da temperatura sobre a taxa de deposição de carbono em presença de ferro metálico obtido previamente pela redução de minério hematítico granulado com H_2 em diferentes temperaturas (400, 600 e 1000°C). As condições para deposição de carbono foram; a) 400, b) 600 e c) 1000°C, 0.4 atm CO (resto He) e com $W_{Fe} = 660$ mg. (83)

O gráfico da **figura 44** apresenta a deposição de carbono em: a) 400, b) 600 e c) 1000°C, em 0,4 atm de CO e com 600mg de Fe, o qual foi formado pela redução de minério hematítico granulado com H_2 nas temperaturas de redução de 400, 600 e 1000°C. Na deposição de carbono sob temperaturas maiores, isto é, 1000°C, como no **gráfico 44c** (na parte inferior da figura), vê-se que a temperatura de redução é menos crítica, pois os poros finos da estrutura do ferro formado pela redução do óxido a 600°C rapidamente torna-se grosseira no re-aquecimento para avaliar a deposição de carbono.

Motlagh⁽⁸⁷⁾ investigou o efeito da temperatura na carburização e redução de lump australiano utilizado nos processos de redução direta baseados em carvão. No gráfico da **figura 45** é possível notar que a deposição de carbono acontece nas menores temperaturas de redução. Os resultados referentes a influencia da

temperatura relacionada a redução e a vazão gasosa é também mostrada na referida figura. Pode-se ver nesta figura que, para uma vazão de 2,5 L/min ($6000 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ /tonelada de minério) todas as percentagens de redução incrementam de forma semelhante para todas as temperaturas, indicando que o bitolado australiano utilizado é altamente redutível.

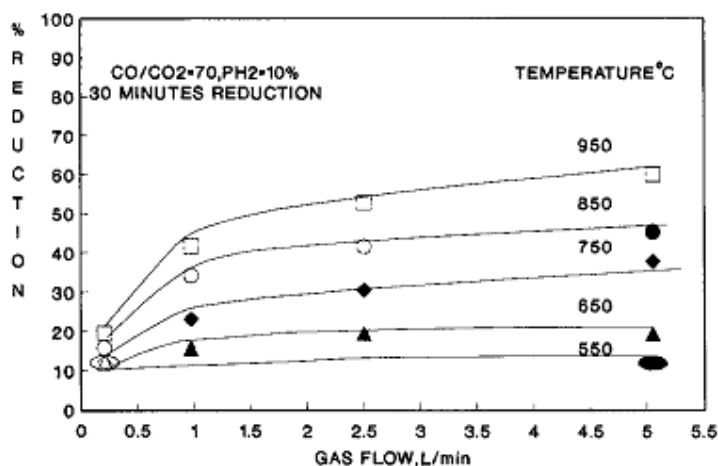


Figura 45 – Efeito da temperatura relacionando a redução e a vazão gasosa para 30 minutos de redução. Símbolos fechados e símbolos abertos representam que houve ou não houve deposição de carbono, respectivamente. ⁽⁸⁷⁾

3.3.7.2.

Influência do ferro metálico e suas fases na carburização e na deposição de carbono

A deposição de carbono em misturas H₂-CO analisando o efeito catalítico do ferro na decomposição do monóxido de carbono foi estudada por Turkdogan e Vinters ⁽⁸³⁾. Nesse trabalho o ferro, previamente obtido da redução de minério hematítico com H₂, foi utilizado como catalisador no estudo da taxa de decomposição de monóxido de carbono. As conclusões dos autores ⁽⁸¹⁾ foram:

- ✓ O efeito catalítico do ferro na taxa de decomposição de monóxido de carbono produzindo cementita e grafita é uma reação complexa.
- ✓ O efeito catalítico do ferro é muito influenciado pelo método de obtenção do ferro e pelo tipo de óxido de ferro que foi reduzido, entanto que, para um determinado tipo de ferro catalítico, semelhantes resultados foram

obtidos na deposição de carbono quando empregaram a mistura H_2 -CO e somente CO, em baixas pressões.

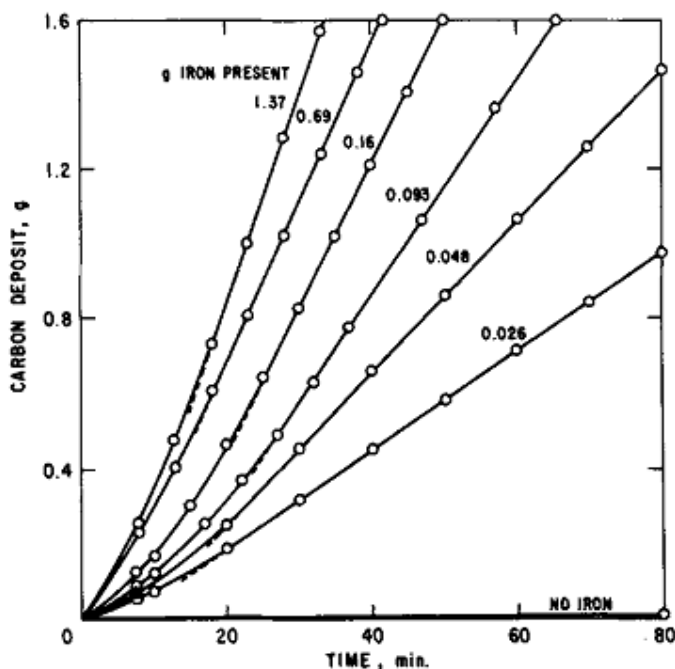


Figura 46 – Efeito da quantidade do catalisador na deposição de carbono numa mistura gasosa contendo 50% H_2 e 50% CO a 600°C. O ferro foi previamente obtido pela redução de minério hematítico granulado. ⁽⁸³⁾

O gráfico da **figura 46** mostra o efeito da quantidade de ferro catalítico na deposição de carbono numa mistura gasosa contendo 50% H_2 e 50% CO a 600°C, nessas condições vê-se que a deposição de carbono não incrementa linearmente com o aumento da quantidade de catalisador. Por exemplo, na ausência de ferro carbono não encontra-se depositado, enquanto que, com 26 mg de ferro poroso aproximadamente 450 mg de carbono são depositados em 40 minutos. O gráfico da **figura 47** apresenta o efeito da temperatura na variação da deposição de carbono no ferro em relação ao tempo, expresso como gC/gFe em minutos. Nele pode-se observar que nas temperaturas de 400 a 600°C a taxa de deposição de carbono é independente da pressão, isto é, acima de 0.4 atm de CO. Em temperaturas maiores que 600°C, a velocidade reacional aumenta linearmente com o incremento da pressão parcial de CO, alcançando um máximo de deposição de carbono em aproximadamente 800°C. Além esta temperatura, onde o catalisador

está austenítico, uma diminuição na velocidade de deposição de carbono é observada, o que pode ser atribuída à sinterização do catalisador e a uma diminuição marcante nos poros da sua superfície.

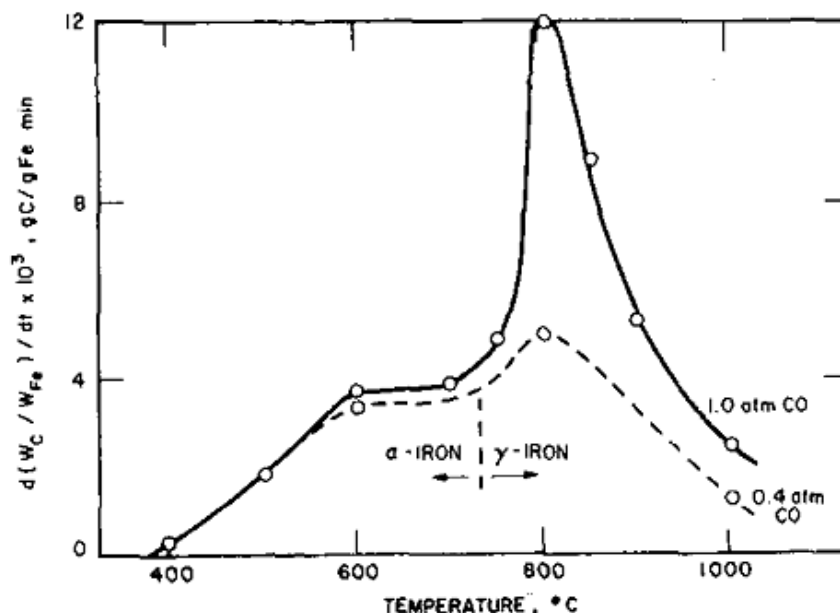


Figura 47 – Efeito da temperatura na taxa de deposição de carbono na presença de ferro poroso catalítico em pressões de 0.4 e 1 atm de CO. ⁽⁸³⁾

M. Motlagh ⁽⁹⁸⁾ indica que o efeito da atividade catalítica do ferro na deposição de carbono nos processos convencionais de redução direta baseados em carvão ainda não foi compreendido. O conhecimento desta característica do ferro seria de grande ajuda para iniciar as mudanças no potencial de deposição de carbono nos fornos de redução direta. Segundo o autor, uma relação entre a atividade catalítica do ferro e a composição gasosa pode ser utilizada para escolher uma mistura gasosa que diminuiria ou possivelmente eliminaria a formação de fuligem. Dessa forma, Motlagh mostra os fundamentos para entender o efeito dos diferentes tipos de ferro, que foram obtidos pela redução de cinco tipos de lump australiano com H_2 em várias temperaturas, sobre a atividade catalítica do ferro em várias temperaturas de carburização utilizando uma mistura gasosa carburizante composta de CO puro e de $CO/H_2 = 3/1$.

A **figura 48** mostra as regiões onde o ferro é catalítico ou não em função da temperatura de redução e temperatura de carburização considerando dois misturas gasosas. Em temperaturas maiores a 800°C o ferro tem-se mostrado com grande atividade catalítica sob misturas gasosas CO/H₂ quando comparado com um gás contendo somente CO. Essa elevada atividade catalítica do ferro possivelmente é causada pela reação de $H_2 + CO = C + H_2O$, em adição a reação de Boudouard.

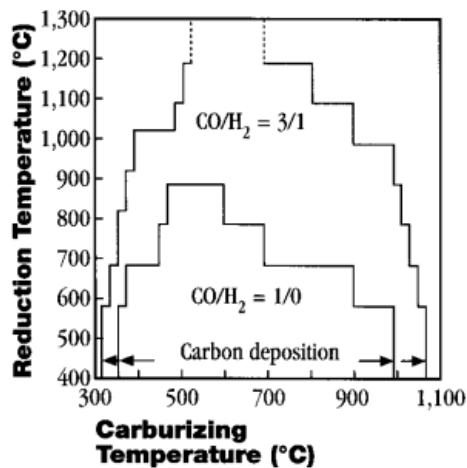


Figura 48 – Faixas de atividade catalítica do ferro com o teor de H₂ na mistura gasosa.

(98)

As principais conclusões dessa pesquisa foram as seguintes:

- ✓ A atividade catalítica da superfície do ferro aumenta quando a redução e carburização acontece em baixas temperaturas e com maiores teores de H₂ na mistura gasosa carburizante.
- ✓ O ferro reduzido em temperaturas maiores a 900°C, e posteriormente exposto a gás carburizante contendo baixo teor de H₂, não é catalítico. Entretanto, pela utilização de gás carburizante com alto teor de H₂, o ferro permanecerá cataliticamente ativo na faixa de carburização de 500 – 600°C.

- ✓ Processo de redução direta baseados em carvão para minérios de ferro com alto teor de voláteis na fase gasosa podem ser reduzidos em temperaturas maiores a 1000°C para evitar a deposição de carbono.
- ✓ A pouca atividade catalítica do ferro reduzido em altas temperaturas é causada pela austenita, pelo alto nível de saturação de carbono no ferro e pela mínima área superficial do catalisador formado em altas temperaturas.
- ✓ Na faixa de temperatura em que o ferro é cataliticamente ativo, a taxa de deposição de carbono aumenta em função da temperatura, mostrando um valor máximo entre 500 e 600°C, mesmo sem considerar a composição gasosa carburizante.

3.3.7.3.

Influência da composição da mistura gasosa na carburização e na deposição de carbono

De acordo a Conejo et al ⁽⁵⁵⁾, Turkdogan investigou o efeito do incremento da concentração das espécies gasosas na dissociação de CO, isto foi determinado pelas medidas de deposição de carbono livre da mistura gasosa. O resumo dos resultados obtidos na faixa de temperatura de 400 – 800°C são os seguintes:

- a) o H₂ contido na mistura gasosa alimentada possui duas formas de agir:
 - i) quando o H₂ está em baixas concentrações (<5%) ele incrementa a taxa de deposição de carbono (possivelmente devido à reação $\text{CO} + \text{H}_2 = \text{C} + \text{H}_2\text{O}$);
 - ii) quando o H₂ está em altas concentrações (>80%) ele diminui a taxa de deposição de carbono.
- b) O vapor de água no sistema produz um efeito modificador dependendo da presença do hidrogênio no gás alimentado.
 - i) na ausência de H₂, entre 400-600°C, o vapor de água aumenta a taxa de decomposição de CO ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$), o qual diminui a taxa de deposição de carbono, entanto;
 - ii) uma pequena quantidade de H₂ (~2%) inverte o comportamento.

- c) o CO_2 no gás alimentado diminui a taxa de deposição de carbono de acordo à reação de Boudouard ($\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$).
- d) dióxido de enxofre no gás alimentado diminui a taxa de deposição de carbono acima da concentração crítica do SO_2 ($>40\text{ppm}$) devido a “diminuição de sítios superficiais disponíveis”.

A deposição de carbono em misturas H_2 -CO sob o efeito catalítico do ferro na decomposição do monóxido de carbono foi estudada por Turkdogan e Vinters⁽⁸³⁾. Nesse trabalho, o ferro, previamente obtido da redução de minério hematítico com H_2 , foi utilizado como catalisador no estudo da taxa de decomposição de monóxido de carbono. As conclusões dos autores referentes aos gases utilizados na redução foram:

- ✓ Na ausência de H_2 , isto é, na redução com 100% CO, a quantidade de carbono acumulado num determinado tempo é proporcional à quantidade de ferro catalítico presente no sistema.
- ✓ Na redução utilizando a mistura H_2 -CO, a deposição de carbono incrementa, mas em menor intensidade, com o incremento da quantidade do ferro catalítico. Essa menor intensidade na deposição de carbono pode-se dever à presença de H_2 na mistura redutora.
- ✓ Nas experiências de redução com ou sem H_2 , o carbono depositado a partir do CO quebra as partículas do catalisador, os quais são dispersos como partículas finas de ferro e de cementita no depósito. Com o progresso da reação, mais ferro é convertido para cementita minimizando dessa forma a ocorrência de deposição de carbono.

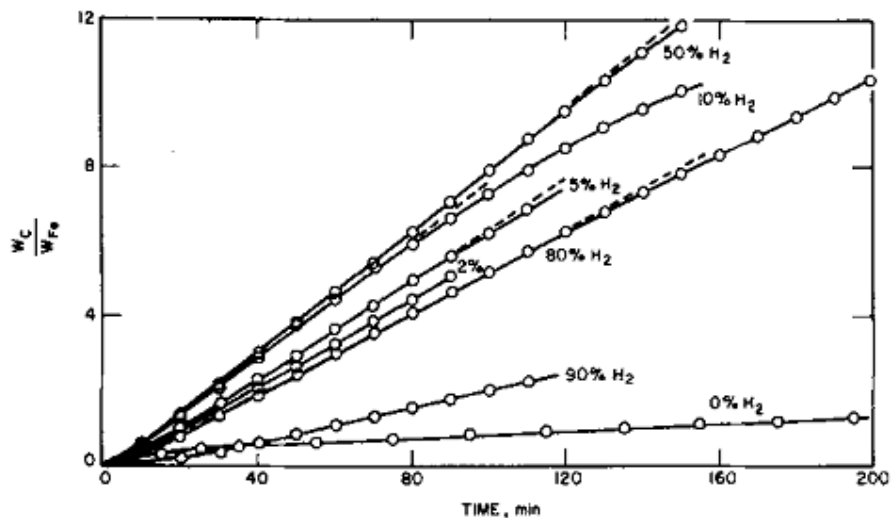


Figura 49 – Efeito da composição da mistura gasosa na deposição de carbono com misturas H_2 -CO a pressão atmosférica e $600^\circ C$ na presença de 600mg de Fe (o Fe foi obtido previamente pela redução de minério hematítico granulado de 1mm de diâmetro com H_2).⁽⁸³⁾. Linha tracejada representa resultados modelados.

O gráfico da **figura 49** mostra o efeito da composição gasosa na deposição de carbono no ferro em misturas H_2 -CO a $600^\circ C$, nela vemos que na presença de H_2 a taxa de decomposição de CO inicialmente aumenta com conseqüente acumulação de carbono, alcançando valores de W_C/W_{Fe} maiores do que 8, após isso, e com acumulação adicional de carbono, a taxa de deposição diminui.

Olson e Turkdogan⁽⁹⁷⁾ analisaram o efeito das adições de H_2 , H_2O , CO_2 , SO_2 e H_2S na decomposição catalítica do CO pelo ferro nas temperaturas de 400, 600 e $800^\circ C$ em pressão atmosférica. O catalisador foi o ferro poroso formado pela redução de minério hematítico granulado com hidrogênio. A importância da deposição de carbono pelas reações (55) e (56) foi determinada em função da concentração de hidrogênio. As conclusões do trabalho mostraram que a decomposição de monóxido de carbono é catalisada unicamente pelo ferro e que o carbono grafitico, os carbetos de ferro, os óxidos e os sulfetos não tem nenhum efeito catalítico.

Para mistura H_2 -CO há duas reações básicas que são consideradas:



- ✓ Segundo os autores, supôs-se que o efeito acelerador marcante do hidrogênio na taxa de deposição de carbono na mistura CO-H₂ era devido à reação (56). De acordo as observações neste trabalho, a contribuição da reação (56) na taxa total de deposição de carbono é mínima até aproximadamente 50% H₂, entanto que, a reação (55) é catalisada pelo hidrogênio absorvido na superfície do ferro.
- ✓ Na mistura CO-H₂-H₂O com uma relação H₂/CO maior que 0,1, a taxa de deposição de carbono diminui com o incremento na concentração de vapor de água, isto se deve ao efeito inverso da reação (56). Por outro lado, na ausência de hidrogênio, a taxa da reação (55) em 400 e 600°C incrementa com o acréscimo do conteúdo de vapor de água, ao menos até 6% H₂O. Este comportamento inesperado pode ser atribuído ao efeito catalisador do vapor de água na reação (55).
- ✓ Pequenas quantidades de espécies gasosas a base de enxofre, tais como, dióxido de enxofre e sulfeto de hidrogênio, retardaram a taxa de decomposição de monóxido de carbono, e conseguiram acabar rapidamente com a deposição de carbono.
- ✓ O efeito do enxofre pode ser devido ao retardamento da decomposição da cementita, que é um produto intermediário e à formação da pirrotita. Tais produtos intermediários cobrem a superfície do ferro fazendo com que este não esteja disponível para catalisar a decomposição do monóxido de carbono. Com uma quantidade menor que 20 ppm de H₂S ou SO₂ não se conseguiu o efeito retardador da deposição de carbono com o tipo de ferro catalítico utilizado neste trabalho. ⁽⁹⁷⁾

Na **figura 50** as taxas de reação das duas reações são mostradas individualmente em função da composição gasosa para as temperaturas ensaiadas experimentalmente. É preciso lembrar que, a soma das duas taxas individuais numa determinada temperatura é igual à taxa total de deposição de carbono. A

reação (55) é de maior importância para concentrações de H_2 menores que 50%. A reação (56) apresenta maiores taxas de reação para as concentrações de H_2 maiores que 50%.

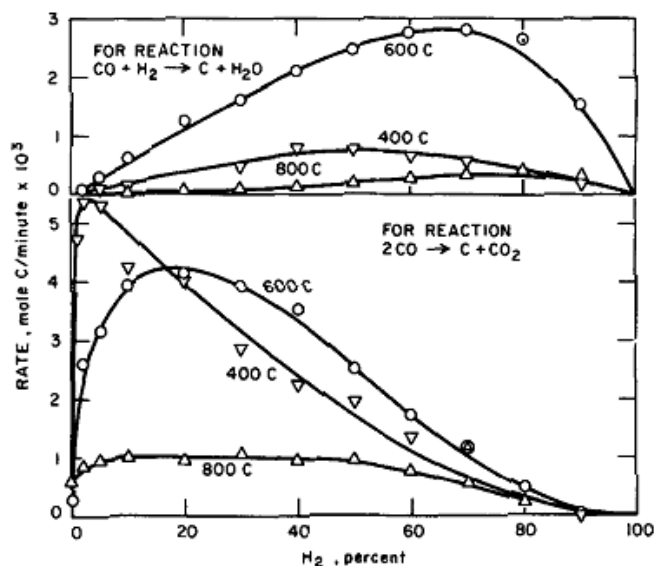


Figura 50 – Efeito da composição gasosa H_2 -CO na taxa de deposição de carbono em 600mg de ferro poroso catalítico para as reações (55) e (56).⁽⁹⁷⁾

A **figura 51** mostra a taxa de deposição de carbono para várias misturas CO- H_2 em função da concentração de vapor de água nas três temperaturas ensaiadas. A 400 e 600°C a adição de H_2O incrementou a taxa de deposição de carbono, enquanto que, para outras composições e em 800°C, a taxa de deposição permaneceu invariável ou diminuiu com o acréscimo de vapor de água. No referido gráfico podemos ver que o decréscimo na taxa de deposição de carbono chega a ser mais pronunciada com o incremento na temperatura e o conteúdo de H_2 . Vemos que a 800°C a adição de 5,6% H_2O inibiu a deposição de carbono na mistura gasosa contendo $H_2/CO = 1$.

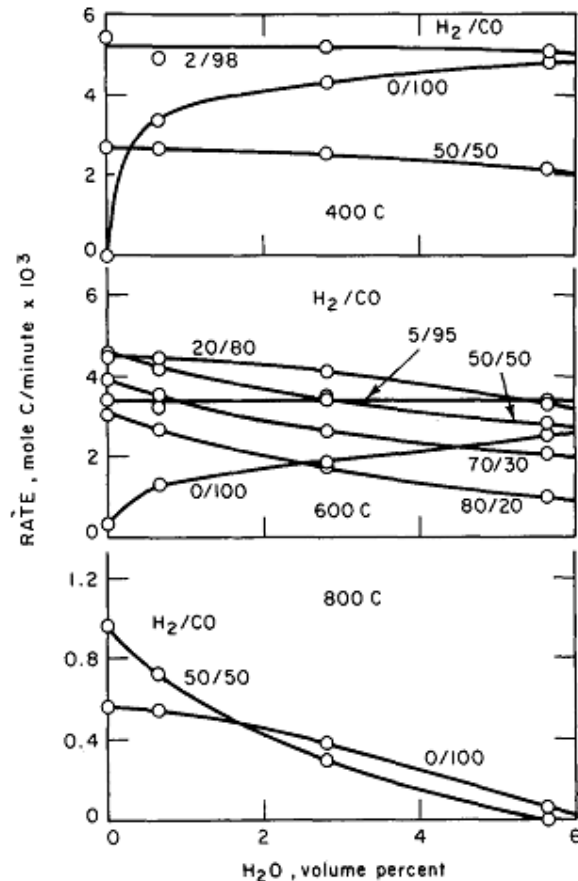


Figura 51 – Efeito do H_2O na taxa de deposição de carbono em 600mg de ferro poroso numa mistura de CO - H_2 - H_2O a pressão atmosférica. ⁽⁹⁷⁾

3.3.7.4.

Influência da vazão da mistura gasosa na carburização e na deposição do carbono

Motlagh ⁽⁸⁷⁾ investigou o efeito da vazão gasosa na carburização e redução de bitolado australiano utilizado nos processos de redução direta baseados em carvão.

O gráfico da **figura 52** mostra que, diminuindo a vazão gasosa de 5 para 1 L/min diminui também a faixa de temperatura para deposição de carbono, isto é, de 400 – 900°C para 400 – 750°C. Vê-se também que quantidades insignificantes de carbono foram depositados a 750°C com 1 L/min de vazão gasosa. Por conseguinte, a taxa e a temperatura de formação de carbono diminui de forma significativa com o decréscimo da vazão gasosa. Na vazão gasosa de 0.1 L/min não houve formação de fuligem em todas as temperaturas, incluindo 550°C na

qual é esperada a máxima deposição de carbono. Embora análise microscópica de amostras polidas mostrar que não houve deposição de carbono, isto devido principalmente à ausência de ferro metálico no DRI.

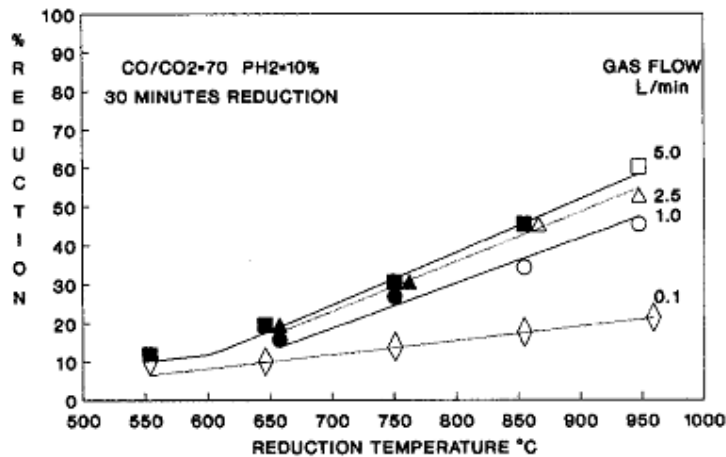


Figura 52 – Efeito da vazão gasosa na redução em várias temperaturas, para 30 minutos de redução. Símbolos fechados e símbolos abertos representam que houve e não houve deposição de carbono, respectivamente. ⁽⁸⁷⁾

A **figura 53** mostra a variação da deposição de carbono em função da temperatura para varias vazões gasosas. De acordo a esta figura, o decréscimo da vazão gasosa diminui a taxa total de deposição de carbono e também a faixa de temperatura para a deposição de carbono. Uma vazão gasosa baixa previne a formação de ferro metálico num certo tempo de redução e conseqüentemente a deposição de carbono não ocorre. Dessa forma, a completa eliminação da deposição de carbono é possível agindo somente na vazão gasosa. Isto tem um valor prático para as regiões com alta probabilidade de formação de fuligem, por exemplo, a zona superior da cuba de redução direta. O autor ⁽⁸⁷⁾ indica que a faixa de temperatura de deposição de carbono é controlado por limitações termodinâmicas em altas temperaturas por causa das altas vazões gasosas (aproximadamente 5 L/min ou maiores) e por limitações cinéticas em baixas temperaturas.

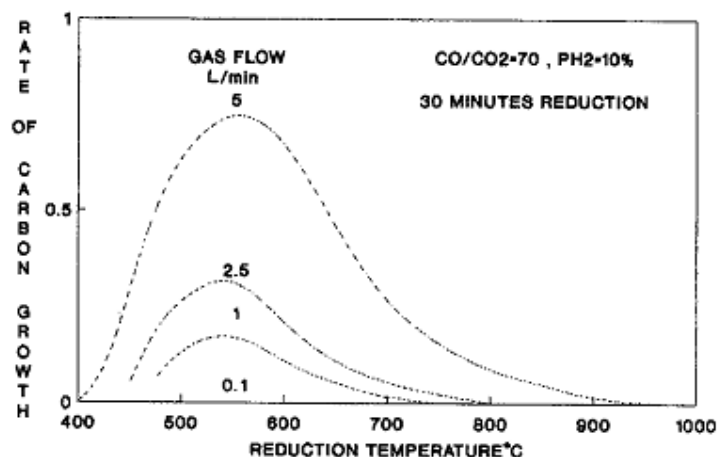


Figura 53 – Influência típica da vazão gasosa na taxa de deposição de carbono em função da temperatura. ⁽⁸⁷⁾

3.3.7.5.

Influência dos óxidos de ferro e da matéria prima na carburização e na deposição de carbono

A taxa das reações gasosas é muito influenciada pela natureza e as condições físicas do catalisador ⁽⁸³⁾. No caso específico da deposição de carbono a partir de fases gasosas, o ferro obtido da redução dos óxidos de ferro é um agente catalisador deste fenômeno, portanto é importante conhecer a forma de comportamento destes óxidos perante a redução.

A influência de vários tipos de óxidos de ferro no estudo realizado sobre a deposição de carbono em misturas H₂-CO analisando o efeito catalítico do ferro na decomposição do monóxido de carbono foi estudada por Turkdogan e Vinters ⁽⁸³⁾. Na **figura 54** é mostrada a taxa de deposição de carbono a 600°C em 1 atm CO com 600mg Fe considerando vários tipos de hematita utilizadas na redução e portanto na obtenção do ferro que age como catalisador. Surpreendentemente, e embora os poros da superfície do ferro formados pela redução de hematita especular sejam menores do que os poros formados pela redução de hematita porosa, uma rápida velocidade de deposição de carbono foi observado com a hematita especular. Vê-se também na figura que o ferro eletrolítico é menos eficiente como catalisador da deposição do monóxido de carbono. Os autores indicam que não há uma explicação para as diferenças encontradas no comportamento catalítico de ferro obtido a partir de diferentes fontes de óxidos.

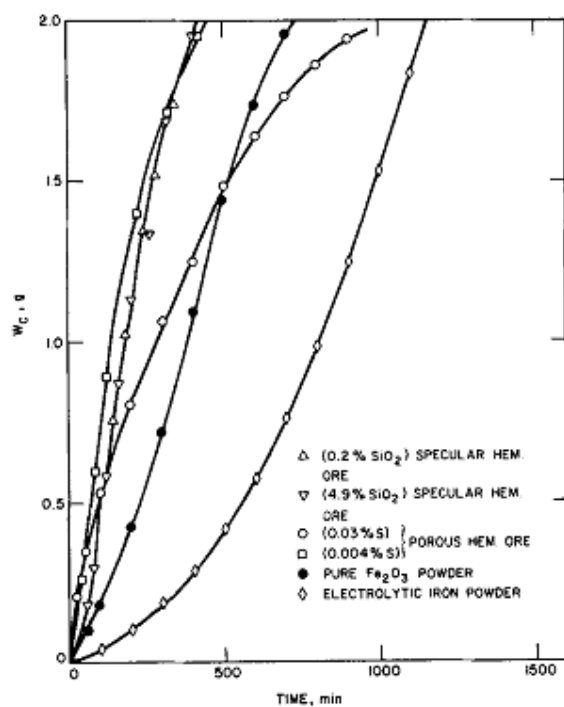


Figura 54 – Variação da deposição de carbono em 1 atm de CO a 600°C com 600mg de Fe (o Fe foi obtido previamente pela redução de hematita com H_2) e com 600mg Fe eletrolítico.⁽⁸³⁾